



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1846.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1846.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

ACHT UND DREISSIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

GLOCKER, GRÄGER, v. HEINRICH, HENNEBERG, HERMANN, HESSENBERG, KERSTEN, KNOP, PETZHOLDT, FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, SCHÖNBEIN, SCHMIDT.

LEIPZIG 1846.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des acht und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

Vorwort.

Mehrere deutsche Chemiker, unter ihnen Liebig und L. Gmelin, haben in der neueren Zeit, mit der Mehrzahl der französischen und englischen Chemiker, angefangen, sich bei ihren Berechnungen der Aequivalente statt der bisher in Deutschland allgemein üblich gewesenen Atomzahlen zu bedienen. Ohne die Gründe bestreiten zu wollen, welche vor Kurzem von einem der ausgezeichnetsten deutschen Chemiker (Pogg. Ann. 1846. No. 2. 287) für die Beibehaltung der bisherigen Atomgewichte angeführt worden sind, glauben wir doch, dass die allgemeine Benutzung der unmittelbar aus den Versuchen sich ergebenden Aequivalentzahlen wesentliche Vortheile gewährt, indem sie die Resultate der Berechnung unabhängig macht von theoretischen Voraussetzungen, deren Richtigkeit nicht zu erweisen ist. Aus diesem Grunde werden wir uns künftig in diesem Journale im Allgemeinen der Aequivalentzahlen statt der Atomgewichte, wo beide von einander abweichen, bedienen. Wo die Verfasser aber die alten Atomzahlen beibehalten, soll diess, um Verwirrung zu vermeiden, entweder ausdrücklich angegeben oder durch die Schreibart der Formeln bezeichnet werden, indem z. B. durch H̶ oder C̶l wie bisher ein Doppelatom oder ein Aequivalent Wasserstoff oder Chlor bezeichnet wird.

Wir lassen eine Uebersicht der Aequivalentzahlen, wie sich dieselben aus den neuesten Versuchen ergeben haben, folgen. Die Abrundung der Zahlen, welche wir uns dabei erlaubt haben, ist von der Art, dass die Differenzen zwischen den aufgeführten und den gefundenen Zahlen keinen irgend merklichen Einfluss auf die Resultate der Berechnungen haben können, während sie die Berechnungen selbst wesentlich erleichtert. Zur Erleichterung der Berechnungen haben wir den Aequivalentenzahlen die Logarithmen beigesetzt.

Eine zweite Aenderung in der bisherigen Form des Journals

wird vom gegenwärtigen Bande an darin bestehen, dass die literarischen Nachweisungen in Wegfall kommen und statt derselben in kurzen Notizen die Hauptresultate der in andern deutschen Zeitschriften enthaltenen wichtigeren Originalarbeiten angegeben werden sollen. Wir hoffen damit einem mehrseitig geäusserten Wunsche zu entsprechen. Es versteht sich dabei wohl von selbst, dass diese Notizen keinen andern Zweck haben, als den, den Leser mit der gesammten deutschen Journalliteratur im Zusammenhange zu erhalten und auf die Originalarbeiten hinzuweisen, nicht aber dieselben entbehrlich zu machen, da für ausführliche Auszüge das Journal keinen Raum bietet. Die Redaction.

Aequivalente der einfachen Stoffe und deren Logarithmen *).

O=100 gesetzt.

Namen.	Symbol.	Aequivalent.	Logarithm.
Aluminium.	Al.	170,9.	23274.
Antimon. *	Sb.	1612,8.	20760.
Arsenik. *	As.	937,5.	97192.
Baryum.	Ba.	858,0.	93348.
Beryllium.	Be.	87,1.	94001.
Blei.	Pb.	1294,6.	11210.
Bor.	B.	136,2.	13418.
Brom. *	Br.	1000,0.	00000.
Cadmium.	Cd.	696,7.	84304.
Calcium.	Ca.	250,0.	39794.
Cer.	Ce.		
Chlor. *	Cl.	443,3.	64669.
Chrom.	Cr.	328,9.	51706.
Didym.	D.		
Eisen.	Fe.	350,0.	54406.
Erbium.	E.		
Fluor. *	Fl.	235,4.	37180.
Gold. *	Au.	2458,4.	39065.
Jod. *	J.	1586,0.	20030.
Iridium.	Ir.	1232,0.	09061.
Kalium.	K.	488,9.	68922.
Kiesel.	Si.	266,5.	42569.
Kobalt.	Co.	368,6.	56655.
Kohle.	C.	75,0.	87506.

*) Die mit einem * bezeichneten sind die Aequivalentzahlen, welche von den Atomzahlen verschieden sind.

Namen.	Symbol.	Aequivalent.	Logarithm.
Kupfer.	Cu.	396,6.	59835.
Lanthan.	La.		
Lithium.	Li.	81,7.	91222.
Magnesium.	Mg.	158,1.	19893.
Mangan.	Mn.	344,7.	53744.
Molybdän.	Mo.	596,1.	77531.
Natrium.	Na.	287,2.	45818.
Nickel.	Ni.	369,3.	56737.
Niobium.	Nb.		
Norium.	Nr.		
Osmium.	Os.	1242,6.	09433.
Palladium.	Pd.	665,4.	82308.
Pelopium.	Pl.		
Phosphor. *	P.	400,0.	60206.
Platin.	Pt.	1232,0.	09061.
Quecksilber.	Hg.	1250,0.	09691.
Rhodium.	R.	652,0.	81424.
Ruthenium.	Rt.		
Schwefel.	S.	200,0.	30103.
Selen.	Se.	495,3.	69486.
Silber.	Ag.	1350,0.	13033.
Stickstoff. *	N.	175,0.	24303.
Strontium.	Sr.	549,0.	73957.
Tantal.	Ta.	1148,4.	06009.
Tellur.	Te.	801,8.	90406.
Terbium.	Tr.		
Thorium.	Th.	743,9.	87151.
Titan.	Ti.	301,6.	47943.
Uran.	U.	742,9.	87093.
Vanadin.	Va.	856,9.	93293.
Wasserstoff. *	H.	12,5.	09691.
Wismuth. *	Bi.	2660,8.	42501.
Wolfram.	W.	1188,4.	07496.
Yttrium.	Y.		
Zink.	Zn.	406,6.	60916.
Zinn.	Sn.	735,3.	86646.
Zirconium.	Zr.		

I.

Ueber Natronseen auf der Araxes-Ebene, nebst einem Anhange über die dortigen Sodapflanzen.

Von

H. Abich,

Professor der Mineralogie an der Universität Dorpat.

(*Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Das Studium der Araxes-Ebene mit ihrer Gebirgsumwallung bietet dem Physiker eine interessante Mannigfaltigkeit natürlicher Hülfsquellen dar, auf welchen der Reichthum dieses schönen Landes beruht.

Obschon die Fortschritte unverkennbar sind, welche eine arbeitsame Bevölkerung unter dem befördernden Schutze einer verständigen Administration bereits in der Benutzung dieser Hülfsquellen gemacht hat, so steht der Araxes-Ebene dennoch erst das Erwachen einer Industrie bevor, welche die Schätze ausbeuten wird, die von der Natur auf diesem merkwürdigen Boden niedergelegt worden sind.

Diejenigen anzudeuten, welche bis jetzt theils vernachlässigt, theils unbekannt geblieben sind, ist die Pflicht des Reisenden, der auf seinen zahlreichen Excursionen Gelegenheit gehabt hat, sie kennen zu lernen, und aus diesem Grunde greife auch ich einer von mir beabsichtigten vollständigen physikalischen Beschreibung der Araxes-Ebene vor und hebe hier nur einige jener Hülfsquellen hervor, die mir zu den wichtigsten zu gehören scheinen, welche der nicht cultivirte Theil der Hochebene darbietet.

1. *Das Vorhandensein verschiedener Salzseen, welche solche Salze in namhaften Quantitäten enthalten, die ein Gegenstand des Handels zu werden verdienen.*

I. Einer dieser Seen und zwar der minder wichtige findet sich in kaum 2 Werst Entfernung von dem armenischen Dorfe

Tasch-burun (Stein-Nase) an dem äussersten Ende der umfangreichen Lava-Massen, welche am NW. Fusse des grossen Ararat aus zum Theil noch wohl erkennbaren, eine Reihe bildenden, sehr bedeutenden Eruptionskegeln in einer der jüngsten Perioden der vulcanischen Thätigkeit am Araratsystem hervorgebrochen sind und in flacher vorgebirgsartiger Ausdehnung den Nordwestfuss des Berges gleichsam hinaus in die Ebene zu schieben scheinen. Der See besitzt einen solchen Umfang, dass die in seiner Mitte sich aufhaltenden Wasservögel von allen Seiten vor dem Schusse gesichert sind. Er enthält eine verdünnte Auflösung von Kochsalz mit einem Zusatze desjenigen Gemenges von Glaubersalz und kohlensaurem Natron, welches auf dem thonig mergligen Boden der Ebene fast überall da auswittert, wo künstliche Bewässerung nicht hingelangt und eine mehr oder minder lebhafte Vegetation von Gramineen, Haidekraute und Sodapflanzen sich einstellt.

In der heissesten Jahreszeit zieht sich das Wasser des flachen Seebeckens 3 bis 4 Fuss von seinen gewöhnlichen Ufern zurück, wo sich dann eine Salzkruste auf den letzteren absezt von einigen Fuss Breite und einer Dicke von einem halben Zoll. Sie bildet ein unregelmässiges krystallinisches Gemenge von lockeren Kochsalzwürfeln, deren Lamellen und Zwischenräume mit dem so eben angedeuteten Salzgemenge ausgefüllt sind. Das Ganze besitzt eine leichte rosenrothe Färbung.

Das am Ende October geschöpfte Wasser des Sees enthielt in 100 Theilen 93,44 % $\dot{H}$ und 6,66 % festes wasserleeres Salz.

1. Die Analyse zeigte dasselbe zusammengesetzt aus:

10,36 $\dot{N}a\,\dddot{S}$
14,71 $\dot{N}a\,\ddot{C}$
74,61 Na €l.

Hiernach enthalten 100 Theile der Flüssigkeit nicht mehr als 2,63 % $\dot{N}a\,\dddot{S} + 10\,\dot{H}$ und 1,78 % $\dot{N}a\,\ddot{C} + 10\,\dot{H}$.

2. *Die Zusammensetzung der Salzkrusten*, die sich in der heissen Jahreszeit absetzen, fand ich:

22,91 $\dot{Na}\,\ddot{C}$
16,05 $\dot{Na}\,\dddot{S}$
51,49 Na €l
9,88 $\dot{H}$
Spuren von Magnesia.

Durch Auflösen und Krystallisiren erhielt ich ein mit Glaubersalz verunreinigtes Natron, welches bei wiederholter Krystallisation in schönen Krystallen anschoss.

II. Andere Seen, welche sowohl von Seiten ihrer geologischen Verhältnisse wie des Salzgemenges, das sie enthalten, sehr merkwürdig sind, finden sich im Südost des kleinen Ararat. Auf dieser Seite, und zwar genau in der Richtung der Längenaxe des Araratsystems, hat sich der kleine Ararat einst in seiner mittleren Höhe spaltenartig geöffnet und jene gigantischen Doloritergüsse über die sanfte Neigung seiner Basis auf der Araxes-Ebene ausgebreitet, welche weit hinunter in das Thalbecken von Nachitschevan gelangten und deren Hauptzweig ein Thal durchzieht, das sich in südöstlicher Richtung auf der rechten Seite des Araxes zwischen einer, Güsgündag (d. h. Sonnenaugenberg, weil er gen Mittag liegt) genannten felsigen Hügelkette und einer Gebirgsgruppe öffnet, welche in grossem Halbkreise den kleinen Ararat in Süd und Südwest umgiebt, bis sie unter der kolossalen Lavenbedeckung des Carnijarach (geplatzter Bauch), des grössten aller secundären Eruptionskegel des Araratsystems, auf der Südwestseite des letzteren spurlos verschwindet.

In diesem ziemlich weiten Theile, dessen Boden von dem mächtigen Lavastrome, der vom kleinen Ararat und dem schönen secundären Eruptionskegel des Dujirdag am untern Abhange des letzteren ausging, nur zum Theil ausgefüllt ist, findet sich eine Anzahl von kleinen Seen, innerhalb eines weissen thonigen Terrains, welches unmittelbar auf den horizontalen Flächen des Lavastromes lagert, die stellenweise auf eine sonderbare Weise eingesenkt erscheinen, während die Ränder des Stromes durch fortlaufende Reihen wild aufgeborstener langgedehnter Anschwellungen gebildet werden, in derselben Gestaltung und Frische der Erscheinung, wie ich sie wohl an grossen Strömen am Fusse des Aetna wahrgenommen habe.

Einer dieser Seen, durch die röthliche Färbung seiner Flüssigkeit ausgezeichnet, deren Intensität, gehoben von dem weissen Grunde der nächsten Umgebung, schon im Fernblick vom Gipfel des kleinen Ararat meine Aufmerksamkeit im höchsten Grade erregt hatte, liegt auf der linken Thalseite in amphitheatralischer Weitung, dicht unter den steilen terrassenförmigen Felsstürzen der grössten Höhen der Güsgündagrotte, welche aus den Gliedern des alten rothen Sandsteins, aus Dolomiten und den metamorphischen Schiefern des Spiriferen und Productuskalke führenden Transitionsgebirges gebildet wird, deren gewaltsame Dislocationen und Emporhebungen durch die rothen quarzführenden Porphyre bewirkt wurden, welche im Innern des Thales in bedeutender Mächtigkeit und unter interessanten geologischen Verhältnissen anstehen. Als ich im Monate Juli 1845 die Oertlichkeit und jenen See besuchte, der 1 bis 2 Werst im Umfange haben kann, beobachtete ich folgende Thatsachen. Ein sehr starker alkalischer Geruch, wie man ihn wohl bei dem Eintritte in eine Seifensiederei wahrzunehmen pflegt, machte sich mit dem Betreten des weissen thonigen Terrains bemerkbar, welches eine üppige Vegetation von Schilf und schilfartigen Gräsern bedeckt. Eine breite Zone jenes schneeweissen Terrains, weich bis zum Versinken, bildete die Ufer des Sees und war bedeckt mit einem Haufwerk von schollenartigen Krusten eines sehr festen Salzes von weisser, etwas in das Röthliche spielender Farbe und blättrigem Bruch. Diese Salzkrusten lagerten dergestalt auf der ganzen weissen Uferzone, dass sie zum grösseren Theile von der Flüssigkeit getragen wurden; einzelne losgetrennte Theile trieben wie Eisschollen auf der dunkelrothen Oberfläche des Sees umher, der durchaus den Anblick einer dem gänzlichen Zufrieren sich nähernden Wasserfläche darbot.

Bei der Untersuchung des Grundes des flachen Seebeckens, so weit es nur die Sondage vermittelst aneinander gebundener Kosakenpiken vom schwer zugänglichen Ufer aus gestattete, fand ich ihn mit ähnlichen Salzkrusten überzogen, die ein Continuum bildeten und dergestalt mit der Entfernung vom Ufer an Dicke zunahmen, dass das durchgängige Vorhandensein einer zusammenhängenden, mehrere Zoll starken Salzrinde über den ganzen Seeboden keinem Zweifel unterliegt.

Diese specifisch sehr schweren Krusten sind von merkwürdiger Beschaffenheit. Sie werden gebildet durch ein sehr festes, innig zusammenhängendes Aggregat büschelförmiger Krystallbündel nach Art gewisser Strahlzeolithe, deren abgerundete matte Extremitäten die Oberfläche der Krusten warzenförmig gestalten. Auf dem Querbruche der stärkeren Rinde zeigt sich deutlich eine ganze Schichtenfolge solcher dünner krystallinischer Krusten, aber auf das Festeste mit einander verwachsen. Ein lebhafter Perlmutterglanz charakterisirt die Bruchflächen dieses interessanten Salzes, welches ganz die Farbe des kohlensauren Manganoxyduls besitzt. Das sonderbar färbende Princip der gesättigten Lauge, welche die Flüssigkeit des Sees bildet, concentrirt sich namentlich in den horizontalen Zwischenräumen so wie auf den untersten Flächen der Salzrinden, da wo sie an dem thonigen Seegrunde festhaften, auf eine überraschende Weise zum dunkelrothen Ueberzug.

Das vorerwähnte, auf der Oberfläche der Flüssigkeit auftretende Salz unterscheidet sich von dem so eben beschriebenen Bodensalze nur durch eine minder dichte Verwachsung einzelner, kaum die Dicke einer Linie betragender Schichten, die sich hier, durch kleine horizontale Zwischenräume von einander getrennt, mehr schollenartig übereinander lagern, auch ist es von beinahe ganz weisser Farbe mit einem leichten rosenrothen Schimmer.

Das Salz vom Boden des Sees hat folgende Zusammensetzung:

77,44 $\dot{Na}\,\dddot{S}$
18,42 $\dot{Na}\,\ddot{C}$
1,92 Na-Cl
1,18 $\dot{H}$
Spuren von Mangan und Magnesia

98,96 %.

Aus einer Auflösung von 57 Grammen dieses Salzes wurden in erster Krystallisation erhalten 93,20 Grm. reines krystallisirtes Glaubersalz, und in der zweiten 35,14 Grm. ziemlich reines kohlensaures Natron. Das Bodensalz, im Platintiegel geglüht,

behielt bis zum Eintritte des Schmelzpunctes seine krystallinische Beschaffenheit und seinen Perlmutterglanz, während es die Farbe des geschmolzenen Chlorsilbers annimmt; es bedarf einer anhaltenden und starken Glühung auf der Spirituslampe, um in Fluss gebracht zu werden.

Das Salz von der Oberfläche des Sees zeigte diese Zusammensetzung:

80,56	$\dot{\mathrm{Na}}\ \dddot{\mathrm{S}}$
16,09	$\dot{\mathrm{Na}}\ \ddot{\mathrm{C}}$
1,62	$\mathrm{Na}\ \mathrm{\overline{C}l}$
0,55	$\dot{\mathrm{H}}$
Spuren von Magnesia und Mangan	
98,82.	

Der beinahe vollständige Mangel an Krystallisationswasser bei diesen Salzen so wie ihre physikalischen Eigenschaften begründen eine interessante Thatsache und zeigen, dass schwefelsaures und kohlensaures Natron im wasserfreien Zustande sich unter dem Einflusse günstiger Bedingungen zu einem Doppelsalze verbinden können. Die Verbindung ist vollkommen luftbeständig und zieht allem Anscheine nach durchaus kein Wasser an, denn lange Zeit am dunstigen Orte gelegene Mengen desselben geben nicht mehr Wasser ab als diejenigen, welche einer vorhergegangenen starken Erwärmung ausgesetzt gewesen waren. Die Verwandtschaftskraft der beiden Salze zur Darstellung einer wasserleeren Doppelverbindung muss unter gegebenen Bedingungen nothwendig stärker sein als die des Wassers zu einem der Salze, denn nirgends war eine andere Krystallisation innerhalb der Flüssigkeit zu entdecken. So begründet denn dieses Salz in der That eine neue Mineralspecies und dürfte dem Thenardit am nächsten gestellt werden. Vielleicht würde es nicht unzweckmässig *Makit* zu nennen sein, weil der See, in dem es sich findet, auf dem Territorium des Chans von Maku liegt.

Die Flüssigkeit des Sees selbst hat durchaus die Färbung einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul *). In 100 Theilen enthält sie 30,63 % eines Salzgemenges in folgenden Verhältnissen:

*) Das *eigentliche* färbende Princip ist mir zur Zeit noch unbekannt. Auf Brom untersuchte ich, fand aber absolute Negation. Ich möchte einen Pflanzenstoff vermuthen.

18,18 $\dot{Na}\,\dddot{S}$
12,08 $\dot{Na}\,\ddot{C}$
69,73 Na Ȼl
Spuren von $\dot{Mg}$ und etwas $\dot{Mn}$.

Als ich von der Excursion nach den Natronseen wieder zu meinem Standquartiere zwischen dem grossen und kleinen Ararat zurückkehrte, von wo ich wenige Tage nachher die Besteigung des grossen Ararat mit glücklichem Erfolge unternahm, füllte sich ein Theil der Flasche, welche die Lauge enthielt, bei einer Temperatur von (?) ° R. mit schönen Krystallen von Glaubersalz, die sich in der hohen Temperatur der Araxes-Ebene später nur zum Theil wieder auflösten.

In der nächsten Umgebung dieses rothen Sees fanden sich auf gleichem Terrain noch eine Anzahl kleiner Lachen, die sich durch das Fehlen aller Salzkrusten, so wie durch eine weingelbe Färbung ihrer laugenartigen Flüssigkeit auszeichnen. Es sind diese kleinen Seen wahre Reservoire von kohlensaurem Natron und als solche unstreitig die interessanteste Erscheinung dieser eigenthümlichen Localität.

100 Theile dieser Laugen enthalten 34,70 Theile eines Salzes, welches sich zusammengesetzt zeigte aus:

68,90 $\dot{Na}\,\ddot{C}$
15,55 $\dot{Na}\,\dddot{S}$
15,50 Na Ȼl.

In der Flasche, welche eine Quantität dieser Lauge enthielt, schossen, unter denselben Bedingungen wie bei der Glaubersalz im Ueberschuss enthaltenden Flüssigkeit des rothen Sees, tafelförmige krystallinische Massen, beinahe das ganze Volumen der Flüssigkeit einnehmend, an, die aus kohlensaurem Natron bestanden.

III. In etwa 2 bis 3 Werst Entfernung von diesen Seen finden sich in der Verlängerung des Thales, da, wo dasselbe sich erweiternd wieder auf die Araxes-Ebene mündet, noch zwei andere Seen von bedeutender Ausdehnung. Der grösste von 5 bis 6 Quadratwerst Oberfläche tritt schon aus dem Thale heraus und gewinnt seine grösste Breite erst auf der Ebene selbst. Diese Seen haben viel Aehnlichkeit mit dem von Taschburun, aber bei gleicher Verdünnung der Salzlösung ist ihr Gehalt an Glaubersalz und kohlensaurem Natron grösser als bei jenem.

Das Bestehen dieser Seen als Behälter perennirender Flüssigkeiten hängt hier ganz augenscheinlich von Karassuquellen ab, welche unter der Lava hervortretend kleine schilfreiche Sümpfe bilden, die ihre Wasser in weiten und flachen Einsenkungen des Bodens vereinigen und somit der raschen Verdunstung eine ausgedehnte Oberfläche darbieten. Auch der keinen Abfluss besitzende See von Taschburun verdankt seinen Ursprung wahrscheinlich einer gleichen Ursache, welche auf dem Boden des Sees selbst wirkt. Es unterliegt nun wohl keinem Zweifel, dass innerhalb des Gebietes dieser Seen in kurzer Zeit und mit verhältnissmässig nur sehr geringen Kosten eine ausserordentliche Menge von Glaubersalz und Natron in fester Gestalt als wasserfreies Salz gewonnen werden könnte. Selbst die technische Ausführbarkeit einer Zugutemachung der Laugen würde keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen, indem für solche Zwecke eine Fülle von Calligonumgesträuchen als Brennmaterial vorhanden ist, für deren Entwickelung das Schuttterrain, welches aus dem Innern des Argurithales im Laufe der Zeiten als ausgedehnter Talus sich über die Ebene verbreitet hat, einen so auffallend günstigen Boden gewährt.

Die Sodapflanzen der Araxes-Ebene.

Wenn man die grosse Menge von Natronsalzen in das Auge fasst, welche fast überall auf dem Boden der Araxes-Ebene auswitternd zum Vorschein kommen, so wird man bald darauf geführt, in den grossen muldenförmig abgelagerten Steinsalzmassen an den beiden Enden des Hochthales eine Hauptveranlassung zu dieser Erscheinung zu erkennen. Denn das so ungemein verbreiteteGlaubersalz, wenn es auch nicht als directe und ursprüngliche Beimengung des Steinsalzes zu betrachten ist, muss in Bezug auf seine wahre Lagerstätte immer auf die Mergelformation zurückgeführt werden, welche sich als das Liegende des nur in ihren oberen, Gips führenden Schichten vorkommenden Chlornatriums darstellt. Es sind diess innig von einander abhängende Erscheinungen, die von einer gemeinschaftlichen Ursache abhängen, und die Sodapflanzen, welche in so grosser Menge überall auf der Araxes-Ebene erscheinen, wo die Cultur noch keinen umgestaltenden Einfluss auf den Boden ausgeübt hat, sind nur Corollarphänomene.

Mit der Erwähnung dieser Pflanzen ist auch ein Gegenstand berührt, der einst von grosser Bedeutung nicht nur für Armenien, sondern auch für viele andere Gegenden von Transkaukasien werden kann, wo ähnliche geologische Bedingungen die Entstehung der Sodapflanzen so ungemein begünstigen. — Mit der ausserordentlichen Ausdehnung der von Natronsalzen durchdrungenen thonreichen Mergel und Trümmerbildungen, welche grösstentheils die Zersetzungsproducte einer in dem hiesigen Lande so eigenthümlichen plutonischen Formation sind, die ich die Trümmerporphyrformation nenne, steht auch die ungemeine Verbreitung der Natronpflanzen in Verbindung. Die Anwendung derselben zur Darstellung einer rohen Soda ist allem Anschein nach sehr alt und wird in allen Theilen des Landes betrieben.

Die Qualität dieser rohen Soda, bei welcher Niemand einen Unterschied zwischen dem Kali und Natron, das sie enthält, zu machen weiss, ist indess, wie sich von selbst versteht, sehr verschieden. Dass die armenische Soda die beste, mithin die reichste an kohlensaurem Natron ist, scheint gewiss, während diejenige, die aus den Gebieten des grossen Kurathales von den sogenannten Steppen kommt, durch eine grosse Beimengung von schwefelsaurem Natron verunreinigt ist.

Wenn man nun, von diesen Betrachtungen ausgehend, die Lösung der Frage versucht, woher kommt das kohlensaure Natron, welches vorzugsweise auf der Araxes-Ebene, theils dem Boden beigemengt, theils in fester und flüssiger Gestalt in den vorhin beschriebenen Seen auftritt, so sieht man sich unwillkührlich in das Gebiet der Pflanzenphysiologie geführt, denn viele Gründe, die unmittelbar aus der geognostischen Beobachtung fliessen, vereinigen sich, um eine fortdauernde Zerlegung des Chlornatriums durch den Vegetationsprocess solcher Pflanzen für wahrscheinlich zu halten, die zu den alkalischen gehören und in welchen die isomorphen Elemente Natron und Kali sich doch aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine ähnliche Weise unbeschadet der specifischen Natur der Pflanze gegenseitig auszutauschen vermögen, wie bei den anorganischen Verbindungen, wie Albit, Feldspath etc.

(Ist diese Vermuthung Wahrheit, sollte es dann zwischen den reinen Kali- und den reinen Natronpflanzen nicht vielleicht auch eine Reihe von Uebergängen geben, zu welcher verschiedene Species ganz besonders gehören?)

Wenn nun die Bewohner der Araxes-Ebene durch das einfache Verbrennen der Salsola Soda und anderer Sodapflanzen, die sie sehr gut heraus zu wählen verstehen, ein beinahe vollständig in Wasser lösliches, zum grösseren Theil aus kohlensaurem Natron bestehendes Salz gewinnen, so muss dieses kohlensaure Natron doch schon vor dem Verbrennen der Pflanze entweder als solches oder als pflanzensaures Salz auf gleiche Weise vorhanden sein, wie das schwefelsaure Natron in den Natronpflanzen derjenigen Localitäten, wo Glaubersalz vorherrscht und Chlornatrium wenig oder gar nicht zu bemerken ist. — Demgemäss scheint es doch natürlich, dass bei dem Verwesungsprocesse der Pflanzen das gebildete kohlensaure Natron mit den übrigen Bestandtheilen der Pflanze in den Boden zurückkehrt, und ohne das Mitwirken einer anderen möglichen Quelle dieses Salzes, etwa aus den zersetzten, kohlensaures Natron haltenden Gesteinen ganz ausschliessen zu wollen, wird es doch sehr glaublich, dass ein ungestört fortgehender Vegetationsprocess auf Kosten des Chlornatriums eine immer grössere Anhäufung von kohlensaurem Natron in dem Boden hervorbringen muss. — Ein solcher Vegetationsprocess findet nun aber unausgesetzt und an vielen Stellen gewiss ganz ungestört Jahr aus Jahr ein auf der Araxes-Ebene statt, und zwar beobachtungsmässig ganz besonders an denjenigen Localitäten, wo die von Natronsalzen durchdrungenen thonigen Mergel sich am wenigsten mit fremdartigen Trümmern und Geschieben vermischt haben, und so liesse sich auch die Möglichkeit denken, dass die aussergewöhnlichen Ansammlungen von kohlens. Natron in der That der Wirkung des Vegetationsprocesses auf Chlornatrium zugeschrieben werden müssten.

Wie es sich nun hierbei mit den schwefelsauren Salzen verhält, ob dieselben, einmal in die Alkalipflanze übergegangen, wenig oder gar keine Veranlassung zu pflanzensauren Salzen und deren Umbildung in kohlensaure geben, wie es die schlechte, glaubersalzreiche Soda von chlornatriumarmen Terrains zu beweisen scheint, und ob ferner irgend eine im normalen Zustande der Pflanze an Natron gebundene Pflanzensäure unter Umständen von Schwefelsäure vertreten werden kann, sind noch weitere Fragen, die der Geognost, dem sich Erscheinungen aufdrängen, die in dem Zusammenhange zwischen der Naturbeschaffenheit des Bodens und der auf demselben lebenden Pflanzenwelt beruhen, an den Botaniker und Physiologen zu machen hat.

Eine richtige Lösung dieser und ähnlicher Fragen könnte vielleicht zu sehr wichtigen praktischen Resultaten führen, indem sie die Deduction eines rationellen Verfahrens verheisst, durch Cultur auf die Hervorbringung des Maximums an kohlensaurem Natron in den für diesen Zweck geeignetsten Salsolen zu wirken. Für eine solche scheint aber die Araxes-Ebene ganz besonders geeignet und es käme nur darauf an, nach hinreichend vorgenommenen chemischen Untersuchungen, Culturversuche im Kleinen anzustellen und dann die gesammelten Erfahrungen zur Hervorbringung grösserer Resultate anzuwenden.

Näher als diese künstlichen Untersuchungen liegt indess die den günstigen natürlichen Verhältnissen so angemessene Erhebung der immer mehr und mehr zunehmenden Barille-Fabrication im hiesigen Lande zu einem nach wissenschaftlichen Principien besser zu regelnden *wirklichen* Industriezweige, um welchen sich ein Jeder verdient machen kann, der diesem bis jetzt hier sich selbst überlassen gewesenen Gegenstande eine ernstere Aufmerksamkeit zuwendet.

II.

Ueber die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien.

(Zusammenstellung der in neuerer Zeit gemachten Erfahrungen und Analysen. Von Dr. W. Knop, Assistenten am chem. Laboratorium zu Leipzig.)

Seit durch Liebig's Forschungen die Bedeutung der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen und die wichtige Rolle erkannt ist, welche dieselben bei der Ernährung der Pflanzen spielen, ist es eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie geworden, diese Bestandtheile in jeder Hinsicht genau zu ermitteln. Die Wichtigkeit gründlicher Kenntnisse über diese Körper und namentlich ihre Abhängigkeit vom Boden, auf welchem die Pflanzen mehr oder weniger gut gedeihten, ist von allen Chemikern erkannt, und ge-

rade in der jetzigen Zeit beschäftigen sich viele derselben mit der Analyse der Pflanzenaschen, um durch ihre Beiträge ein Werk, welches durch die Liebig'sche Schule begründet wurde, fortzusetzen; ein Werk, welches einzig und allein durch gemeinschaftliche Thätigkeit vieler Kräfte zur Vollendung gebracht werden kann und dessen grosse Bedeutung sowohl für die Wissenschaft als für das Leben nicht mehr bezweifelt wird. Die Zahl der bereits ausgeführten Analysen ist nicht mehr klein, und die Erfahrungen, welche bei Ausführung derselben bereits gemacht sind und den Nachfolgern zur Benutzung dadurch dargeboten sind, verdienen es jetzt um so mehr, dass wir sie in Folgendem aus den Zeitschriften, in welchen sie zerstreut liegen, zusammenstellen, dass wir die Methoden mit den Bemerkungen, welche sich bei Wiederholungen der Analysen über grössere oder geringere Genauigkeit der Analysen ergeben haben, begleitet und in einer übersichtlichen Anordnung aufzählen, um so die von den Vorgängern gemachten Erfahrungen leichter zum Nutzen fortgesetzter Forschungen gedeihen zu lassen. Die betreffenden Pflanzen sind im Folgenden in natürlicher Ordnung aufgezählt, sie zeigen dadurch die bereits durch das Gebiet des Pflanzenreichs festgelegten Puncte und lassen damit zugleich die noch auszufüllenden Lücken erkennen.

I. *Methoden der Einäscherung.*

Die Art und Weise, auf welche bisher für grössere Untersuchungen Pflanzen eingeäschert wurden, ist eine verschiedene. Am meisten ist die Methode angewandt, welche Fresenius und Will bei ihren und den unter ihrer Leitung ausgeführten Analysen befolgten. Die Aschen wurden in hessischen Tiegeln durch hinlänglich lange fortgesetztes Glühen dargestellt. Diese Methode erfordert eine grosse Vorsicht während des Feuerns. Viele Aschen sind, wie z. B. die vom Weizen, so reich an phosphorsauren Salzen, dass sie sich schon über einer Berzeliuslampe schmelzen lassen; man erleidet daher, wenn an irgend einem Puncte die Hitze so hoch steigt, einen Verlust durch das Eindringen der geschmolzenen Salze in den Tiegel. Andererseits erfordert diese Methode nach den Angaben von Fresenius u. Will für manche Samen ein mehrtägiges Glühen. Wenn die Aschen fast vollkommen weiss gebrannt sind, glüht man sie noch in einer Platinschale über der Lampe.

Seit längerer Zeit hatte Hr. Professor Erdmann sich gleichfalls mit der Analyse von Pflanzenaschen beschäftigt und mehrere junge Chemiker seines Laboratoriums damit beauftragt. Vielfach wiederholte Versuche führten denselben zu manchen wichtigen Bemerkungen über die Constitution der Aschen, je nach der Art und Weise der Darstellung. Die wichtigsten sind, kurz zusammengestellt, aus einer brieflichen Mittheilung an Liebig von demselben bereits (Ann. der Chem. u. Pharm. LIV. S.353) aufgenommen. Im Zusammenhang mit den über diesen Gegenstand vollführten Arbeiten theile ich die Hauptresultate der mir zu diesem Zweck von Hrn. Professor Erdmann übergebenen Notizen in Folgendem mit.

Die Bereitung der Aschen geschah in einem zu diesem Zweck erbauten Muffelofen. Die Muffel dieses Ofens hat ein in den Schornstein führendes Rohr, welches einen ausserordentlichen Luftwechsel in der Muffel befördert. Man verschliesst während des Verbrennens die Oeffnung der Muffel mit einem lose angelegten Thondeckel, wodurch der Luftzug so weit gemässigt wird, dass nie Aschentheilchen fortgerissen werden. Die Pflanzentheile, welche man einäschern will, werden auf viereckigen, porcellanenen oder thönernen, aus Chamottmasse verfertigten Kapseln in die Muffel gestellt, und die Muffel durch Torfheizung in gleichmässiges Dunkelrothglühen gebracht. Es strömt die erhitzte Luft durch die locker aufgehäuften Samen und es brennen sich dieselben gewöhnlich in 4—5 Stunden vollkommen weiss. Bei der niedrigen Temperatur, in welcher man arbeitet, kommen die phosphorsauren Salze nicht zum Schmelzen; denn die Aschen der Samen behalten nach dem Verbrennen ihre Form bei und man hat mithin kein Aufsaugen geschmolzener phosphorsaurer Salze von der thönernen Unterlage zu befürchten, auf welcher man sie nach beendigter Operation lose ruhend und nicht angeschmolzen findet. Nur wenige Aschen, welche, wie die vom Reis, sehr leichtflüssig sind, kann man nicht auf diese Weise behandeln. Man kann daher selbst quantitativ mit Hülfe dieser Vorrichtung arbeiten.

Wenn den im Muffelofen bereiteten Aschen noch Kohlentheilchen anhängen, so kann man viele derselben, namentlich diejenigen, welche fast nur phosphorsaure und kieselsaure Salze enthalten, nachher noch mit Salpetersäure in der Platinschale behan-

deln. Bei manchen Aschen, welche, wie z. B. die Kartoffelasche, kohlensaure Salze enthalten, kann man dieses Verfahren natürlicherweise nicht anwenden, allein derartige Aschen brennen sich in der Muffel in der Regel leicht vollkommen weiss.

Sehr zu beachten ist der Umstand, welchen die phosphorsauren Salze bei der Herstellung der Asche erleiden. Im Allgemeinen machte Hr. Professor Erdmann die Bemerkung, dass bei längerer Behandlung der Aschen, bei längerem Glühen mit Kohle in diesem Ofen die phosphorsauren Salze in die Modificationen mit mehr feuerfester Basis übergeführt werden. Ein angestellter Gegenversuch liess die Ursache davon leicht einsehen. Saures phosphorsaures Kali verlor, als es mit Zuckerkohle in einer bedeckten Thonkapsel geglüht wurde, bald seine saure Reaction und ging in zweibasisches über; nach länger fortgesetztem Glühen wurde dreibasisches Salz, welches die Silberlösung gelb fällt, erhalten. Roggenasche, welche in der Regel die Silberlösung weiss fällendes phosphorsaures Salz enthält, fällt, wenn sie längere Zeit in bedeckter Kapsel im hintern Theile der Muffel geglüht wird, die Silberlösung nachher gelb. Es wird hierbei also offenbar Phosphorsäure reducirt, ein Umstand, welcher sich aus der gewöhnlichen Erscheinung, dass Platintiegel, in denen man Samenaschen bei ungenügendem Luftzutritt glüht, verdorben werden, und namentlich bei denen, welche viel Kieselsäure enthalten, durch Wöhler's Methode, Phosphor darzustellen, leicht erklärt und lehrt, dass selbst unter den günstigsten Umständen, unter welchen die Pflanzentheile in der Muffel verbrennen, die wahre Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile nicht mit absoluter Genauigkeit ermittelt werden kann; dasselbe gilt für Chlor und Schwefel, von welchen beiden in den Aschen, die im Muffelofen erhalten werden, oft nur Spuren oder gar nichts mehr sich findet. Jedenfalls verdient dieses Verhalten jedesmal eine besondere Aufmerksamkeit bei der Darstellung der Aschen, um über die Natur des Sättigungsgrades der Phosphorsäure in den Samen einen Schluss darauf bauen zu können, da nach den mitgetheilten Beobachtungen die zweibasischen in dreibasische durch die Behandlung übergehen können.

Eine dritte Methode, von Mitscherlich, welche zur Bestimmung der Hefenasche von demselben angewandt wurde, beabsichtigt eben den Verlust irgend eines der Bestandtheile. Die Pflan-

zensubstanzen werden auf ein Silberblech, welches von einem Platinblech umgeben ist, in einem Glasrohre zuerst in einem Kohlensäurestrom und dann in Sauerstoff verbrannt; die Producte kann man hierbei mithin sammeln und auf diese Weise sämmtliche Bestandtheile der Asche erhalten. Das Nähere über diese Methode ist (Bd. XXXVI. S. 231 dies. Journ.) bereits angegeben.

Methoden der Aschenanalysen.

Es ist von selbst klar, dass der allgemeine Gang der Analysen der Aschen bereits durch die Erfahrungen der anorganischen Chemie angegeben ist, allein die Zusammensetzungen der Aschen sind so sehr complicirt, als es nur eine geringere Anzahl von Mineralien sind. Es versteht sich daher von selbst, dass eben bei der Ausführung der Analysen noch manche Beobachtungen gemacht wurden, welche bisher unbekannt geblieben waren. Die Methoden, welche bisher am meisten befolgt wurden, sind in kurzem Umrisse vorzugsweise folgende:

I. *Methode von Fresenius und Will für Aschen mit vorwaltenden kohlensauren und phosphorsauren Salzen.*

Man behandelt die Asche mit Salzsäure, bis sie aufgeschlossen erscheint, und dampft zur Trockne, um die Kieselsäure unauflöslich zu machen. Den Rückstand übergiesst man mit Salzsäure, um die Basen aufzulösen, und filtrirt nach gehörigem Verdünnen vom Rückstande ab. Letzterer ist abgeschiedene Kieselerde, Sand und mitunter Kohle. Das Filter hat man zuvor gewogen. Man bringt das auf dem Filter befindliche getrocknete Pulver in eine Platinschale und kocht es mit Kalilauge aus; es hinterbleibt Sand und Kohle und die abgeschiedene Kieselsäure löst sich auf. Die erhaltene Flüssigkeit filtrirt man durch dasselbe gewogene Filter, auf welchem die Kieselsubstanzen und die Kohle zuerst gesammelt wurden und welches man zu diesem Zweck unversehrt erhalten hat. Nach dem Trocknen und Wägen dieses Filters einerseits und der Bestimmung der in dem Kali gelösten Kieselsäure andererseits hat man die Data für Kieselsäure und abzuziehenden Sand und Kohle. Die früher von dem Rückstande abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit, welche die Basen enthält, theilt man dem Volumen nach in 3—4 Theile, um jeden Theil zu einer besondern Bestimmung zu verwenden. Man bestimmt in dem ersten das

Eisenoxyd und Manganoxyd und die alkalischen Erden. Zu dem Ende versetzt man diese salzsaure Flüssigkeit mit so viel Ammoniak, dass ein wenig Eisen als constanter Niederschlag gefällt wird, und darauf setzt man essigsaures Ammoniak und genug freie Essigsäure hinzu. Der hierbei entstehende Niederschlag wird als phosphorsaures Eisenoxyd 2 $Fe_2 O_3 + 3 P O_5$ in Rechnung gebracht. Das Filtrat von diesem Niederschlage liefert bei einem Zusatze von oxalsaurem Ammoniak oxalsauren Kalk. Ist Eisen oder Mangan in grösserer Menge vorhanden, als dass diese Basen alle durch Phosphorsäure gebunden wären, so fällt man sie vor der Abscheidung des Kalkes nach Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak durch Schwefelammonium. — In dem zweiten Theile fällt man durch Zusatz von Barytwasser alle Bestandtheile der Aschen bis auf Kali und Natron und einen geringen Rückhalt von Talkerde aus. Den Ueberschuss des Baryts entfernt man durch kohlensaures Ammoniak und den Ueberschuss dieses letztern durch Erhitzen; in dem Rückstande bestimmt man das Kali durch Platinchlorid und das Natron durch den Verlust. Aus der dritten Abtheilung der Flüssigkeit bestimmt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und die Phosphorsäure. Um diese letztere zu bestimmen, muss man die Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutralisiren, dann essigsaures Ammoniak und schwefelsäurefreies Eisenchlorid hinzusetzen. Man kocht nun, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, d.h. bis alles Eisen ausgefällt ist. Durch Glühen verwandelt man den Niederschlag in phosphorsaures Eisenoxyd (und Eisenoxyd aus dem beigemengten essigsauren Salze). Man wägt diesen Rückstand, löst ihn in Salzsäure und schlägt daraus das Eisen als Schwefeleisen nieder. Das hieraus erhaltene Eisenoxyd vom vorigen Gewichte subtrahirt, giebt die Menge der Phosphorsäure. Das Chlor der Aschen wurde durch Ausziehen mit einem durch Salpetersäure angesäuerten Wasser erhalten und mit Silber bestimmt. Die Kohlensäure wurde durch Gewichtsverlust besonders aus einem Theile der Asche bestimmt.

II. *Bei Aschen mit vorwaltender Kieselsäure* wurde eine Quantität einer solchen Asche einerseits mit Kali- oder Natronlauge eingedampft, weil sich dieselben nicht vollständig durch Säuren aufschliessen lassen. Sand und Kohle werden dabei nicht angegriffen. Man übergiesst nachher mit Säure und bestimmt im All-

gemeinen wie oben die einzelnen Bestandtheile, nur bedürfen die Alkalien einer besondern Bestimmung, welche man auf die Weise ausführt, dass man die Asche mit Barythydrat aufschliesst, dann die Kieselsäure abscheidet, dann wieder wie oben mit Barytwasser und nachher mit kohlensaurem Ammoniak und Platinchlorid behandelt.

III. Die Methode, welche Hr. Professor Erdmann bei der Ausführung der Aschenanalysen befolgte und wonach die Analysen im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, ist folgende.

Die Asche wird in Salzsäure aufgelöst und darauf die Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln wieder aufgelöst und die ausgeschiedene Kieselerde und Sand abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt und filtrirt und das Abfiltrirte zuletzt im Platintiegel eingedampft und geglüht. Man hat die Asche jetzt in 3 Theile zerlegt: 1) Kieselsäure u. Sand; 2) phosphorsaure Oxyde und, wenn sie vorhanden sind, noch Thonerde und Eisenoxyd; 3) phosphorsaure und die übrigen Salze der Alkalien mit geringen Mengen gelöster phosphorsaurer Ammoniaktalkerde. Man kann die Summe dieser drei Theile bestimmen und zur Controle mit der angewandten Asche vergleichen. Man findet dabei oft einen Ueberschuss, welcher von hinzugetretenem Chlor herrührt. Es scheint dieser Umstand entweder daher zu kommen, dass Aschen, welche dreibasisch-phosphorsaure Salze enthalten, wenn sie nicht gleich verwandt werden, Kohlensäure anziehen und sich in zweibasische verwandeln, während sich kohlensaures Alkali bildet, welches nun bei Behandlung mit Salzsäure als Chlormetall neben zweibasisch-phosphorsaurem Salz gelöst bleibt, oder es müsste sich in einer Flüssigkeit, welche dreibasisch-phosphorsaures Alkali, Salmiak und überschüssiges Ammoniak wie die obige enthält, während des Abdampfens zweibasisch-phosphorsaures Alkali, Chlorkalium und verdampfendes freies Ammoniak erzeugen. In solchen Fällen muss das aufgenommene Chlor ebenfalls bestimmt und mit in Rechnung gebracht werden.

Die phosphorsauren Alkalien werden aufgelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Bleiüberschuss wird mit kohlensaurem Ammoniak entfernt; die hiernach erhaltene Flüssigkeit liefert nach dem Zusatz von Salzsäure, Eintrocknen und Ausglühen

die Chloralkalien, aus welchen das Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt wird. Das erhaltene phosphorsaure Bleioxyd zerlegt man mit Schwefelsäure zur Controle der in demselben enthaltenen Phosphorsäure.

Die phosphorsauren Erden, welche man gewogen hat, werden mit Natron und Kieselsäure zusammen geschmolzen und durch Auswaschen nachher das phosphorsaure Natron hinweggeschafft. Die kieselsauren Erden werden dann wieder mit Salzsäure aufgeschlossen und nach den bekannten Methoden getrennt. Die als phosphorsaures Natron ausgezogene Phosphorsäure kann, nachdem das kieselsaure Natron zersetzt und die Kieselsäure abgeschieden ist, ebenfalls nach einer bekannten Methode bestimmt werden.

Ein merkwürdiger Umstand zeigte sich bei einer auf diese Weise ausgeführten Aschenanalyse vom Weizen. Beim Auflösen des phosphorsauren Kali's blieb eine weisse unlösliche Masse, welche nur sehr wenig Talkerde enthielt. Diese war in Essigsäure löslich. Nach Abscheidung der phosphorsauren Talkerde, Eindampfen und Glühen blieb die Masse abermals unlöslich, sie ergab sich als eine unlösliche oder wenigstens sehr schwer lösliche Modification von einbasisch-phosphorsaurem Kali.

Nach dieser Methode sind mehrere Analysen ausgeführt, wovon einige an ihrem Orte weiter unten mitgetheilt werden sollen.

IV. Eine vierte Methode ist von Mitscherlich bei der Analyse der Hefenasche angewandt. Sie ist bereits Bd. XXXVI. S. 233 mitgetheilt und wir können uns darauf beschränken, nur auf die Umstände, welche darin für genaue Bestimmungen hervorgehoben sind, aufmerksam zu machen. Die phosphorsaure Kalkerde erhält man nicht vollständig, wenn man durch Ammoniak dieselbe fällt, selbst dann nicht, wenn man einen Säureüberschuss möglichst vermieden hat; ist wenig Kalkerde vorhanden und viel Ammoniaksalz, so kann der ganze Kalk in Lösung bleiben; er lässt sich in der rückständigen Flüssigkeit mit Oxalsäure entdecken. Es ist ferner nicht unwichtig, dass nach einer an demselben Orte gemachten Mittheilung phosphorsaures Eisenoxyd zwar in Essigsäure unauflöslich, aber in einer Flüssigkeit,

welche essigsaures Eisenoxyd gelöst enthält, auflöslich ist. Durch Phosphorsäure oder eine andere Säure kann man das phosphorsaure Eisenoxyd aus dieser Verbindung fällen, indem dadurch die essigsaure Verbindung aufgehoben wird. Mitscherlich macht ferner darauf aufmerksam, dass man die phosphorsaure Kalkerde bald in einem auflöslichen, bald in einem unauflöslichen Zustande erhält. Die letztere ist krystallinische phosphorsaure Kalkerde, und es ist dieser Umstand da, wo man Niederschläge mit Essigsäure behandelt, zu berücksichtigen.

Wir lassen nun diejenigen Aschenanalysen folgen, welche seit der Zeit, als man mit denselben zugleich die Bedeutung derselben für die Kenntniss des Pflanzenwachsthums verband und die Methoden mehr Zuverlässigkeit als manche früher angewandte versprechen, in einer Anordnung nach den Pflanzenfamilien, zu welchen die Pflanzen, deren Aschen untersucht wurden, gehören. Es sind meistens die directen Resultate auf 100 Theile der Asche berechnet angegeben; bei einigen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen sind auch die analytischen Resultate beigefügt, weil dieselben noch nicht im Journale aufgenommen sind.

Papilionaceen. Bartl.

1. *Analysen der Erbsen (Pisum sativum.)*

Methode nach Fresenius und Will.

	Will u. Fresenius. (Giessen.)	Bichon. (Holland.)	Thon. (Kurhessen.)	Boussingault. (Elsass.)
Kali	39,51	34,19	35,20	36,31
Natron	3,98	12,86	10,32	2,56
Kalk	5,91	2,46	2,70	10,39
Magnesia	6,43	8,60	6,91	12,24
Eisenoxyd	1,05	0,96	1,94	—
Phosphorsäure	34,50	34,57	34,01	31,00
Schwefelsäure	4,91	3,56	4,28	4,84
Chlor	—	0,31	—	1,13
Chlornatrium	3,71	„	2,56	—
Kieselerde	„	0,25	0,29	1,54.

2. *Analysen der Saubohnen* (*Vicia Faba*).
Methode nach Fresenius und Will.

	Bichon. (Holland.)	Boussing. (Elsass.)	Büchner. (Giessen.)
Kali	20,82	47,14	32,71
Natron	19,06	—	12,75
Kalk	7,26	5,33	4,72
Magnesia	8,87	8,98	6,13
Eisenoxyd	1,03	—	0,66
Phosphorsäure	37,94	35,67	39,11
Schwefelsäure	1,34	1,66	—
Chlor	1,48	0,71	—
Kieselerde	2,46	0,51	0,47.

3. *Analysen der Bohnen* (*Phaseolus vulgaris*).
Methode von Fresenius und Will.

	Thon. (Kurhessen.)	Boussing. (Elsass.)	Levi. (Worms.)
Kali	21,71	51,36	38,89
Natron	21,07	—	11,78
Kalk	5,38	6,07	5,90
Magnesia	7,35	12,03	9,03
Eisenoxyd	0,34	—	0,11
Phosphorsäure	35,33	28,53	31,34
Schwefelsäure	2,28	1,36	2,47
Chlor	3,32	0,10	0,33
Kieselerde	1,48	1,05	0,44.

4. *Analyse der Linsen* (*Ervum Lens*).
Methode nach Fresenius und Will.

	Levi. (Worms.)
Kali	27,84
Natron	10,80
Kalk	5,07
Magnesia	1,98
Eisenoxyd	1,61
Phosphorsäure	29,07
Schwefelsäure	—
Chlor	3,70
Kieselerde	1,07.

5. *Analyse der Wicken.*

Methode nach Fresenius und Will.

Levi. (Giessen.)

Kali	30,57
Natron	10,91
Kalk	4,79
Magnesia	8,49
Eisenoxyd	0,75
Phosphorsäure	38,05
Schwefelsäure	4,10
Chlor	1,21
Kieselerde	2,01.

6. *Analyse von Onobrychis sativa.*

Ruch. (Vevay.)

Kali	5,40
Natron	16,27
Kalk	24,82
Magnesia	6,86
phosphors. Eisenoxyd	2,65
Schwefelsäure	1,34
Chlornatrium	1,75
Kieselerde	0,88.

Amygdaleen.

Analysen der Rinde und des Holzes von Cerasus avium.

(Methode von Will.) Engelmann. (Giessen.)

	Holz.	Rinde.
Kali	20,78	7,46
Natron	8,40	14,53
Kalk	28,69	41,95
Magnesia	9,19	5,10
Eisenoxyd	0,07	0,20
Phosphorsäure	7,73	3,26
Schwefelsäure	3,29	0,80
Chlor	Spur	—
Chlornatrium	—	0,62
Kieselerde	2,06	19,98
Kohlensäure	13,51	4,88
Kohle	4,05	0,99.

Pomaceen.

I. Samen von Pyrus Cydonia. Analyse nach der Methode Will's.		II. Holz von Pyrus Malus. Fresenius und Will.
Kali	27,09	13,67
Natron	3,01	0,32
Kalk	7,69	45,19
Magnesia	13,01	5,30
Eisenoxyd	1,19	phosphorsaures Eisenoxyd 1,71
Phosphorsäure	42,02	2,95
Schwefelsäure	2,67	0,66
Chlornatrium	2,57	0,32
Kieselerde	0,75	0,93
Kohle	—	2,03.

Aurantiaceen.

Samen von Citrus medica.

Analyse nach Will.

	Souchay.
Kali	33,19
Natron	3,48
Kalk	12,60
Bittererde	8,48
Eisenoxyd	0,24
Phosphorsäure	34,08
Schwefelsäure	3,24
Chlornatrium	2,29
Kieselerde	0,35
Kohle	1,82.

Hippocastaneen.

Früchte von Aesculus Hippocastanum.	De Saussure.
Kohlensaures Kali	51
phosphorsaures Kali	28
Chlorkalium u. schwefelsaures Kali	3
phosphorsaure Erden	12
Kieselerde	0,5
Metalloxyde	0,25
Verlust	5,25.

Linoïdeen.

Analyse der Samen von Linum usitatissimum.

Methode nach Will.

Leuchtweiss.

Kali	25,85
Natron	0,71
Kalk	25,27
Magnesia	0,22
Eisenoxyd	3,67
Phosphorsäure	40,11
schwefelsaurer Kalk	1,70
Chlornatrium	1,55
Kieselerde	0,92

Ampelideen.

I. *Analysen der Rebenaschen.*

Methode nach Fresenius und Will.

Hruschauer.

Resultat nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile.

	I. Vom Schollerboden der Quarzgeschiebe bei Grätz.	II. Von verwittertem Uebergangskalk.	III. Auf Glimmerschiefer gewachsen.
Kali	34,13	24,93	26,41
Natron	7,59	7,00	8,57
Kalk	30,28	35,94	31,78
Magnesia	4,66	7,12	9,16
Eisenoxyd	0,16	0,24	0,19
Phosphorsäure	16,35	19,55	16,87
schwefels. Kalk	4,55	4,02	4,13
Chlornatrium	1,45	0,58	0,41
Kieselerde	0,83	0,62	2,48.

II. *Analyse der Liebfrauenrebenasche von Worms.*

Levi.

Kali	12,55
Natron	20,65
Kalk	21,69
Magnesia	6,56
Eisenoxyd	3,02
Phosphorsäure	3,79
Schwefelsäure	1,44
Chlor	1,33
Kieselerde	1,15
Kohlensäure	19,26.

III. *Analysen von Meissner Reben*

von Crasso.

Nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Bestandtheile.

Kali	37,482
Natron	1,336
Kalk	34,344
Magnesia	1,055
phosphorsaures Eisenoxyd	1,564
phosphorsaurer Kalk	15,694
schwefelsaurer Kalk	6,186
Chlornatrium	1,614
Kieselsäure	0,725.

Die Asche des Mostes von Meissner Trauben besteht nach der Analyse von Crasso aus:

Kali	58,641
Kalk	6,731
Talkerde	7,041
Eisenoxyd	0,494
Manganoxydul	2,458
Schwefelsäure	13,582
Chlor	1,142
Kieselerde	0,137.

Tiliaceen.

Analyse der Asche des Holzes und der Rinde von Tilia europaea.

(Methode nach Will.)

L. Hoffmann.
(Giessen.)

	Rinde.	Holz.
Kali	11,934	27,883
Natron	3,348	4,074
Kalk	44,951	23,293
Magnesia	5,939	3,227
Eisenoxyd	0,914	6,207
Phosphorsäure	2,969	3,774
Schwefelsäure	0,553	4,129
Chlornatrium	1,632	1,116
Kohlensäure	23,407	16,119
Kohle etc.	2,885	6,139.

Sileneen.

Analyse von Agrostemma Githago (Pflanze).

Rüling.

Kali	22,865
Chlorkalium	7,554
Kalk	29,266
Magnesia	6,146
phosphors. Eisenoxyd	1,800
Phosphorsäure	6,649
Schwefelsäure	2,387
Kohlensäure	18,600
Kieselsäure	2,389.

Cruciferen.

I. Analysen der Samen von Sinapis alba und Sinapis nigra.

(Methode nach Will.)

Von H. James.

	Weisser Senf.	Schwarzer Senf.
Kali	9,80	12,01
Natron	4,40	4,63

	Weisser Senf.	Schwarzer Senf.
Kalk	20,81	16,47
Magnesia	11,00	13,64
Eisenoxyd	1,43	1,06
Phosphorsäure	36,60	35,46
Schwefelsäure	5,29	6,79
Chlornatrium	—	2,15
Chlor	0,20	—
Kieselerde	3,29	2,63
Kohle	2,94	4,27.

II. *Analyse der Samen von Brassica Napus.*

Methode nach Fresenius und Will.

	Müller.
Kali	21,34
Natron	5,26
Kalk	14,63
Talkerde	11,96
Eisenoxyd	2,84
Phosphorsäure	41,68
Chlornatrium	—
Kieselerde	1,52
Schwefelsäure	0,77

Papaveraceen.

Analyse von Chelidonium majus (Pflanze).

	Rüling.
Kali	33,111
Chlorkalium	3,398
Kalk	23,372
Magnesia	5,065
phosphorsaures Eisenoxyd	1,800
Phosphorsäure	15,107
Schwefelsäure	2,248
Kohlensäure	14,200
Kieselsäure	1,410.

Lorantheen.

Asche der Blätter und Aeste von Viscum album.

Kali	35,32
Kalk	19,40
Talkerde	9,59
phosphorsaures Eisenoxyd	1,83
Phosphorsäure	16,56
Chlornatrium	1,02
Schwefelsäure	1,41
Kieselerde	1,62
Kohlensäure	13,09
Kohle etc.	0,54.

Rubiaceen.

I. *Analyse der Asche von elsässer Krappwurzeln.* *Seeländischer Krapp.*

	Köchlin.		May.	
	I.	II.	III.	
Kali	20,39	18,07	2,73	
Natron	11,04	7,91	20,57	
Kalk	24,00	19,84	13,01	
Talkerde	2,60	2,50	2,53	
Eisenoxyd	0,82	2,28	2,13	
Phosphorsäure	3,65	3,13	13,44	
Chlor	3,27	8,98	10,04	Chlornatrium
Schwefelsäure	2,56	1,45	2,28	
Kieselerde	1,14	3,63	13,10	
Kohlensäure	25,83	21,35	11,60	
Kohlen etc.	4,13	11,48	5,90.	

II. *Analyse des Caffees.*

Levi.

Kali	42,11
Natron	12,20
Kalk	3,58
Talkerde	9,61
Eisenoxyd	0,55
Phosphorsäure	11,24
Schwefelsäure	Spur
Kieselsäure	2,95
Chlor	11,24.

Solaneen.

I. *Analysen von 10 verschiedenen Tabaksaschen* von Fresenius und Will.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kali	23,33	22,90	22,63	14,48	5,77
Natron	1,81	—	—	—	—
Kalk	22,19	18,51	25,29	22,16	30,08
Talkerde	5,79	5,79	5,93	12,51	9,80
Chlornatrium	0,73	4,44	7,59	9,07	2,27
Chlorkalium	—	—	3,98	3,12	6,00
phosphorsaures Eisenoxyd	7,04	4,50	5,19	5,41	4,27
phosphorsaurer Kalk	—	—	—	—	—
schwefelsaurer Kalk	5,16	4,50	5,22	8,04	5,60
Kieselerde	14,16	13,73	5,35	4,75	6,54
Kohlensäure	10,45	9,11	14,78	15,90	15,09
Kohle u. Sand	10,31	13,50	4,73	6,47	13,72

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kali	13,62	6,28	6,01	7,35	6,55
Natron	0,19	—	—	—	—
Kalk	30,99	31,98	31,74	27,09	27,44
Talkerde	7,71	9,46	10,01	10,31	7,46
Chlornatrium	2,46	2,99	2,06	4,38	1,51
Chlorkalium	—	2,88	2,10	2,05	1,74
phosphorsaures Eisenoxyd	3,02	3,37	4,32	5,19	3,69
phosphorsaurer Kalk	4,16	—	—	—	—
schwefelsaurer Kalk	3,92	4,34	3,94	6,46	3,00
Kieselerde	3,58	3,59	4,03	5,72	7,04
Kohlensäure	21.95	22,69	17,08	17,39	17,49
Kohle u. Sand	8,04	11,62	19,36	13,80	23,75.

I, II und III Tabak aus der Debreczyner Gegend, IV aus dem Banat und V—X aus dem Fünfkirchner District.

II. *Analyse der Samen von Datura Strammonium.*

(Methode von Will.)

	Souchay.
Kali	17,87
Natron	12,57
Kalk	3,63
Talkerde	15,50
Eisenoxyd	3,48
Manganoxydoxydul	—
Phosphorsäure	30,63
Schwefelsäure	—
Chlornatrium	—
Chlor	—
Kieselerde	4,60
Kohlensäure	—
Kohle	10,21.

III. *Analyse der Asche der Kartoffel.*

A. Vogel jun.

Die Kartoffelasche enthielt:

I. In Wasser lösliche Stoffe	17,5	Procent
II. In Wasser unlösliche Stoffe	82,5	-
I. bestehen aus phosphorsauren Salzen	9,00	-
kohlensauren Salzen	8,5.	-
Die Gesammtquantität der Phosphorsäure betrug	5,33	-
der Schwefelsäure	6,93.	-

Stets fand sich bei 3 Versuchen ein Procent Natron mehr als Kali.

Synanthereen.

I. *Analyse der Asche der Samen von Madia sativa.*

Analyse nach Will.

	Souchay.
Kali	9,00
Natron	10,60
Kalk	7,31

Talkerde	14,56
Eisenoxyd	1,02
Schwefelsäure	51,91
Kohle	4,16.

II. Analyse der Centaurea Cyanus (Pflanze).

Methode nach Fresenius und Will.

Rüling.

Aschenbestandtheile nach Abzug des Sandes und der Kohle.

Kali	36,536
Chlorkalium	11,880
Kalk	15,487
Magnesia	4,567
phosphorsaures Eisenoxyd	2,344
Phosphorsäure	6,593
Schwefelsäure	2,695
Kohlensäure	15,000
Kieselsäure	3,291.

III. Analyse der Anthemis arvensis (Pflanze).

Von demselben.

IV. Analysen der Matricaria Chamomilla (Pflanze).

Von demselben

Aschenbestandtheile nach Abzug des Sandes und der Kohle.

		I.	II.
Kali	30,577	25,490	32,386
Chlorkalium	7,152	18,493	14,257
Kalk	16,009	19,104	16,421
Magnesia	3,666	4,942	4,787
phosphorsaures Eisenoxyd	4,770	2,396	2,396
Phosphorsäure	9,941	5,113	7,805
Schwefelsäure	4,604	4,986	4,342
Kohlensäure	14,300	17,000	15,200
Kieselsäure	6,800	1,653	1,529.

Fagopyrinen.

Analyse der Asche der Samen von Polygonum Fagopyrum.

Methode von Fresenius und Will.

Bichon. (Cleve.)

Kali	8,74
Natron	20,10

Kalk	6,66
Talkerde	10,38
Eisenoxyd	1,05
Phosphorsäure	50,07
Schwefelsäure	2,16
Kieselerde	0,69.

Ulmaceen.

Analysen der Asche des Holzes und der Rinde von Ulmus campestris.

(Methode nach Will.)

Wrightson.

	Holz. I.	Holz. II.	Rinde.
Kali	15,19	14,35	1,55
Natron	8,30	10,24	7,03
Kalk	31,96	32,53	50,64
Talkerde	4,95	5,47	2,22
phosphorsaures Eisenoxyd	1,15	1,15	0,85
Phosphorsäure	1,49	2,31	0,85
Schwefelsäure	0,93	0,80	0,43
Kieselerde	2,08	2,05	6,11
Kohlensäure	29,12	29,02	30,45
Kohle	3,76	3,30	1,46.

Urticeen.

Analyse der Samen von Cannabis sativa.

Methode nach Will.

Leuchtweiss.

Kali	21,67
Natron	0,66
Kalk	26,63
Talkerde	1,00
Eisenoxyd	0,77
Phosphorsäure	34,72
schwefelsaurer Kalk	0,18
Chlornatrium	0,09
Kieselerde	14,04.

Cupuliferen.

I. Analyse der Samen von Quercus Robur.

Kleinschmidt.

Nach Abzug von 14,26 Procent Kohlensäure.

Kali	64,64
Kalk	4,89
Talkerde	5,57
phosphorsaures Eisenoxyd	2,61
Phosphorsäure	15,62
schwefelsaurer Kalk	4,73
Chlornatrium	0,98
Kieselerde	0,96.

II. Analyse des Holzes von Quercus Robur.

Deninger.

Nach Abzug der Kohle und der Kohlensäure.

Kali	8,43
Natron	5,65
Kalk	75,45
Talkerde	4,49
Eisenoxyd	0,57
Phosphorsäure	3,46
Schwefelsäure	1,16
Chlor	0,01
Kieselerde	0,78.

III. Analyse der Samenasche von Fagus sylvatica.

Souchay.

(Methode nach Will.)

Kali	18,13
Natron	7,55
Kalk	19,47
Talkerde	9,25
Eisenoxyd	2,12
Manganoxydoxydul	2,47
Phosphorsäure	16,53
Schwefelsäure	1,75
Chlornatrium	0,69
Chlor	—

Kieselerde	1,49
Kohlensäure	9,11
Kohle	9,39

IV. Analyse der Holzasche von Fagus sylvatica.

Böttinger.

Kali	11,80
Natron	2,15
Kalk	47,25
Talkerde	8,42
Eisenoxyd	9,60
Phosphorsäure	2,29
Schwefelsäure	1,01
Chlor	0,10
Kieselerde	1,09
Kohlensäure	24,85
Kohle	0,78.

Abietineen.

I. Aschenanalyse der Samen von Pinus picea.

Methode nach Will und Fresenius.

Polack.

Kali	21,75
Natron	6,76
Kalk	1,54
Talkerde	16,79
Eisenoxyd	1,31
Phosphorsäure	39,65
Chlornatrium	0,57
Kieselerde	11,71.

II. Analyse des Holzes von Pinus picea?

(Tannenholz.)

Levi.

Kali	10,50
Natron	9,91
Kalk	46,15
Talkerde	13,46
Eisenoxyd	3,26
Phosphorsäure	4,49

Chlor	0,71
Kieselerde	8,38
Schwefelsäure	3,03

III. Analyse der Asche der Samen von Pinus sylvestris.

(Methode nach Will.)

Polack.

Kali	22,37
Natron	1,26
Kalk	1,86
Talkerde	15,09
Eisenoxyd	3,01
Phosphorsäure	45,95
Chlornatrium	—
Kieselerde	10,44
Schwefelsäure	—

IV. Analyse der Asche des Holzes von Pinus sylvestris.

(Methode nach Will.)

Böttinger.

Kali	0,72
Natron	12,30
Kalk	27,87
Talkerde	15,45
Eisenoxyd	5,97
phosphorsaures Eisenoxyd	1,76
Manganoxydoxydul	5,88
Kieselerde	4,07
Schwefelsäure	2,28
Chlor	1,18
Kohlensäure	14,40
Kohle und Sand	8,55.

V. Analyse der Asche des Holzes von Pinus Larix.

Böttinger.

Kali	10,88
Natron	5,53
Kalk	19,31
Talkerde	7,49
Eisenoxyd	—

phosphorsaures Eisenoxyd	4,41
Manganoxydoxydul	9,65
Kieselerde	2,57
Schwefelsäure	1,22
Chlor	0,40
Kohlensäure	22,13
Kohle und Sand	7,49.

Aschenanalysen monocotyledonischer Gewächse. Die bis jetzt angestellten beschränken sich fast nur auf die Getreide.

Orontiaceen.

Analyse der Asche von Acorus Calamus.

Methode nach Will und Fresenius.

Rüling.

Kali	32,926
Chlornatrium	2,838
Chlorkalium	14,657
Kalk	11,479
Talkerde	7,709
Manganoxydoxydul	1,418
phosphorsaures Eisen	2,768
Phosphorsäure	12,341
Schwefelsäure	5,059
Kohlensäure	5,400
Kieselsäure	2,398.

Asparagineen.

Asche der Spargel.

Levi.

Nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Bestandtheile.

Kali	28,07
Natron	3,96
Kalk	18,04
Talkerde	4,44
Eisenoxyd	5,78
Phosphorsäure	13,74
Schwefelsäure	7,84
Chlor	4,40
Kieselsäure	13,69.

Gramineen.

Analysen der Gerstenkörner

	I. Methode nach Will. H. Köchlin.	II. Methode nach Erdmann. Schmidt*).
Kali	13,30	20,91
Natron	6,53	—
Kalk	2,14	1,67
Talkerde	8,32	6,91
Eisenoxyd	1,03	2,10
Phosphorsäure	38,51	38,48
Schwefelsäure	0,15	—
Kieselsäure	26,74	29,10
Kohle	5,15	—

III.

Methode nach Will.

Bichon.

Kali	3,91
Natron	16,79
Kalk	3,36
Talkerde	10,05
Eisenoxyd	1,93
Phosphorsäure	40,63
Schwefelsäure	0,26
Kieselsäure	21,99.

*) Die analytischen Data dieser Analyse sind folgende:
3848 Asche gaben:
1120 Kieselerde,
32 Thonerde,
81 Eisenoxyd,
65 Kalk,
266 Magnesia,
642 Phosphorsäure,
804 Kali,
838 Phosphorsäure

3848.

Der Sauerstoffgehalt der Basen in 100 Theilen kieselfreier Asche beträgt 10,7 Procent.

Analysen der Haferkörner.

(Methode nach Erdmann.)

	Boussingault.	Knop u. Schnedermann.
Kali	12,9	13,6
Natron	—	„
Kalk	3,7	1,3
Magnesia	7,7	8,6
Eisenoxyd	1,3	u. Manganoxyd 1,0
Phosphorsäure	14,9	16,5
Schwefelsäure	1,0	1,0
Chlor	0,5	—
Chlornatrium	—	—
Kieselerde	53,3	46,4
Kohle etc.	4,7	0,8
Sand	—	4,5
Kohlensäure	—	6,2 *).

Analysen von Weizenaschen.

Körner.

Methode nach Erdmann **).

	Schmidt.
Kali	25,90
Natron	0,44
Kalk	1,92
Talkerde	6,27
Eisenoxyd	1,33
Phosphorsäure	60,39
Kieselerde und Sand	3,37.

*) Diese Kohlensäure hatte die Asche nach längerem Aufbewahren angezogen, unmittelbar nach dem Brennen enthält die Asche nur unmerklich Kohlensäure.

**) Die analytischen Data dieser Analyse sind folgende:
2710 Asche gaben:
91 Kieselerde,
36 Eisenoxyd,
52 Kalk,
170 Talkerde,
652 Phosphorsäure,
702 Kali,
12 Natron,
985 Phosphorsäure.
Sauerstoff der Basen in 100 Theilen der kieselerdefreien Asche = 8,13 Procent.

	Fresenius und Will. Körner des rothen Weizens.	Fresenius und Will. Des weissen Weizens.
Kali	20,80	30,17
Natron	15,01	—
Kalk	1,83	2,76
Talkerde	9,12	12,08
Eisenoxyd	1,29	0,28
Phosphorsäure	46,91	43,89
Kieselerde	0,15	—
Sand etc.	4,89	—

Methode nach Will.

Bichon.

Holländ. Weizen (Körner).

Kali	6,43
Natron	27,79
Kalk	3,91
Talkerde	12,91
Eisenoxyd	0,50
Phosphorsäure	46,14
Schwefelsäure	0,27
Kieselerde	0,42.

Analysen von Roggen.

	I. Körner. Fresenius und Will.	II. Stroh. Fresenius und Will.
Kali	31,89	17,03
Natron	4,33	—
Kalk	2,84	8,98
Talkerde	9,86	2,39
Eisenoxyd	0,80	4,35
Phosphorsäure	46,03	3,80
Chlornatrium	Spuren	0,56
Chlorkalium	—	0,25
Schwefelsäure	1,42	0,81
Kieselsäure	0,17	63,89
Kohle, Sand etc.	2,66	0,94.

III. *Körner.*

Methode nach Will.

Bichon. (Cleve.)

Kali	11,43
Natron	18,89
Kalk	7,05
Talkerde	—
Eisenoxyd	1,90
Phosphorsäure	51,81
Chlornatrium	—
Chlorkalium	—
Schwefelsäure	0,51
Kieselsäure	0,69
Kohle, Sand etc.	—

IV. *Körner.*

Methode nach Erdmann.

Geradewohl.

3,168 Asche gaben:

Kali	0,981	30,36
Natron	—	—
Kalk	0,097	3,06
Talkerde	0,359	11,33
Thonerde	0,066	2,08
Eisenoxyd	0,097	3,06
Phosphorsäure	1,438	45,39
Kieselerde	0,136	4,29.

Sauerstoffgehalt der Basen in 100 Theilen kieselfreier Asche = 10,9.

Analysen vom Maïs.

Körner.

Methode nach Will.

Letellier.

Kali }	30,8
Natron }	
Kalk	1,3
Talkerde	17,0
Eisenoxyd	—
Phosphorsäure	50,1

Kieselerde	0,8
Schwefelsäure	—
Chlor	—
Kohlensäure	—
Kohle und Sand	—

Stroh.

	I.	II.
	Vom Schollerboden der Quarzgeschiebe bei Grätz.	*Vom verwitterten Uebergangskalke bei Grätz.*
	Hruschauer.	Hruschauer.
Kali	11,46	4,00
Natron	34,31	10,88
Kalk	4,24	9,68
Talkerde	1,46	9,58
Eisenoxyd	0,90	0,61
Phosphorsäure	9,32	18,76
Kieselerde	14,98	29,36
Schwefelsäure	0,47	0,68
Chlor	3,01	0,28
Kohlensäure	8,41	3,83
Kohle und Sand	11,27	11,84.

Aschenanalyse der Hirsekörner.

Methode nach Will.

Polack.

Kali	9,58
Natron	1,31
Kalk	0,61
Talkerde	7,66
Eisenoxyd	0,63
Phosphorsäure	18,19
schwefelsaurer Kalk	0,60
Chlornatrium	1,43
Kieselerde	59,63.

Aschenanalysen des Zuckerrohrs.

Stenhouse.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kali	27,32	11,99	15,00	21,39	11,87	13,62	16,81
Natron	1,03	2,26	4,79	1,16	2,62	3,37	5,43
Kalk	9,13	13,17	8,73	8,96	5,75	5,07	4,45
Talkerde	3,65	9,86	4,41	6,84	15,53	12,94	11,78
Phosphorsäure	3,75	7,97	8,16	4,53	8,12	6,53	4,84
Kieselsäure	45,78	42,81	45,50	40,85	46,24	49,74	44,68
Chlor	2,70	1,02	8,85	5,47	2,39	2,36	4,34
Schwefelsäure	6,64	10,92	4,56	10,80	7,48	6,37	7,67

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Kali	39,57	37,40	10,04	17,29	11,59
Natron	8,24	4,02	2,85	1,16	2,08
Kalk	2,26	5,74	10,59	11,40	14,27
Talkerde	3,80	5,36	5,61	5,51	5,27
Phosphorsäure	7,12	6,06	13,28	2,85	7,96
Kieselsäure	17,04	25,78	51,93	47,79	54,22
Chlor	14,33	9,70	2,40	8,75	2,70
Schwefelsäure	7,70	5,94	3,30	5,25	1,91.

Pflanzen von niederer Organisation.

Algenasche.

Methode nach Will.

Gaedechens.

	Fucus digitatus.	*Fucus vesiculosus.*
Kali	20,66	13,01
Natron	7,65	9,54
Kalk	10,94	8,36
Talkerde	6,86	6,12
Eisenoxyd	0,57	0,28
Chlornatrium	26,18	21,45
Jodnatrium	3,34	0,32
Schwefelsäure	12,23	24,06
Phosphorsäure	2,36	1,16
Kieselerde	1,44	1,15
Kohlensäure	8,18	1,20
Kohle	0,53	13,89.

	Fucus nodosus.	*Fucus serratus.*
Kali	9,13	3,98
Natron	14,33	18,67
Kalk	11,60	14,41
Talkerde	9,91	10,29
Eisenoxyd	0,26	0,30
Chlornatrium	18,28	16,56
Jodnatrium	0,49	1,18
Schwefelsäure	24,20	18,59
Phosphorsäure	1,38	3,89
Kieselerde	1,09	0,38
Kohlensäure	3,74	7,97
Kohle	6,65	3,15.

Flechtenaschen.

Parmelia parietina.

Thomson.

	I.	II.
Kieselsäure	68,46	64,62
Chlornatrium schwefelsaures Natron Chlornatrium	0,75	—
Thonerde und phosphorsaure Thonerde	—	0,83
Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd u. phosphorsaurer Kalk	22,04	34,55
kohlensaurer Kalk	8,75	—
	100,00	100,00.

Thomson.

Cladonia rangiferina	9,75	2,71
— *pyxidata*	—	—
— *bellidiflora*	0,59	0,59
Ramalina scopulorum	0,33	3,84
Parmelia omphalodes	0,33	7,79.

Anmerk. Ich werde in der Folge im Zusammenhange unserer Arbeit über die Flechten gemeinschaftlich mit Schnedermann weitere und wiederholte Analysen über Flechten mittheilen. An diesem Orte füge ich nur die Bemerkung zu dem Wenigen und Unvollständigen, was in diesem Gebiete

geschehen ist, hinzu, dass die Bestimmung der Phosphorsäure in den Flechten besondere Vorsicht erfordert. Eine Asche der *Cetraria islandica* wurde, nachdem die Kieselsäure abgeschieden war, mit Ammoniak versetzt, bis ein Niederschlag entstand; dieser löste sich in Essigsäure bei mässigem Zusatze vollkommen. Bei einer zweiten Behandlung der Aschen mit Salpetersäure, im Uebrigen derselben als vorhin, wurde durch essigsaures Bleioxyd keine Fällung in der essigsauren Flüssigkeit erhalten. Dennoch enthielt der Niederschlag, welchen Ammoniak in einer salzsauren Lösung der Asche nach Abscheidung der Kieselsäure gab, Phosphorsäure, welche durch Schmelzen des Niederschlags mit Natron und Kieselsäure daraus gewonnen wurde. Die Bestandtheile der Flechten sind indessen sehr nach dem Standorte verschieden, denn bei zwei Analysen von Flechten von verschiedenem Standorte, bei welchen einige der Bestandtheile in Folge der versuchten Methoden fehlerhaft ausfielen, so dass sie noch nicht mitgetheilt werden können, fanden sich folgende Bestandtheile in nachstehenden Verhältnissen:

	I. Flechte I, aus dem Handel bezogen.	II. Flechte vom Brocken.
Kieselerde	40,4	48,16
kohlensaurer Kalk	7,5	36,06
Kali	5,0	0,7.

Der Umstand, dass die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd oder Eisenoxyd nicht ausgefällt werden konnte, liegt vielleicht darin, dass sie an Thonerde gebunden ist; die Asche enthält eine wesentliche Menge derselben.

Pilzaschen.

Aschenanalyse von der Hefe.

Mitscherlich.

	Frische Oberhefe von der Presshefebereitung.		Frische Unterhefe.
Phosphorsäure	41,8		20,0
Kali	39,5		40,8
($\dot{M}g_2 \dddot{\bar{P}}$) phosphorsaure Talkerde	16,8		20,0
phosphorsaurer Kalk	2,3		2,6
		Kieselerde	16,6
		Natron	0,5.

Wir führen an diesem Orte noch die durch eine krankhafte Veränderung pilzartig auswachsende Monstrosität des Kornes an, welche unter dem Namen Mutterkorn bekannt ist.

Asche von Secale cornutum.

(Mutterkorn).

Engelmann.

Kali	38,97
Natron	14,39
Kalk	1,43
Talkerde	4,58
Eisenoxyd	2,00
Phosphorsäure	13,24

Schwefelsäure	0,02
Chlor	2,03
Kieselerde	9,13
Kohle	12,66.

Bei Durchsicht der vorhin aufgezählten Analysen, aus welchen man leicht die allgemeinen und in den einzelnen Aschen wiederkehrenden Bestandtheile übersehen kann, findet man in den Bestandtheilen der Qualität und der Quantität nach grössere oder geringere Verschiedenheit. In den in der Umgegend von Leipzig gebauten Getreiden haben die im hiesigen Laboratorium von Schmidt und Geradewohl ausgeführten Analysen die Abwesenheit von Natron nachgewiesen. Nur scheinbar ist oft in Bezug auf wirklich gleiche Pflanzentheile die grosse Verschiedenheit, welche man in dem Gehalte an Kieselsäure findet, so z. B. bei Vergleichung der Analysen der Körner vom Roggen und Hafer. Es beruht dieses darauf, dass beim Hafer die wie die übrigen Theile des Halmes kieselsäurereichen Spelzen dem Korne anwachsen, während das Korn von *Secale* und anderen frei bleibt. Was die Quantität der Aschenbestandtheile anlangt, so führe ich zum Schluss noch die nachstehenden Zahlen des Sauerstoffgehaltes der Summe der Basen an, und diejenigen, welche die Quantität Asche angeben, die eine Pflanze beim Verbrennen hinterlässt (Aschenprocente).

Sauerstoffgehalt in 100 *Theilen der Basen der Asche, nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile der Asche berechnet.*

Die im Laboratorium zu Giessen unter Fresenius und Will bestimmten Zahlen nähern sich den folgenden:

I. Getreide.

Erbsen 11—13,5, Saubohnen 12—13, Bohnen 13—14, Weizen 12—14, Roggen 12, Gerste 12, Rübsamen 14, Buchweizen 12.

Samen von *Pinus picea* 14, *Pin. sylvestris* 12, Tabak 16—21.

Die im Laboratorium zu Leipzig nach Erdmann bestimmten Zahlen:

Weizen	8,13	nach Abzug der Kieselerde.
Gerste	10,7	
Roggen	10,9	

Hafer 14 Boussingault.

Aschenprocente.

Cerasus avium (Holz) 0,28 und Rinde 10,37 Engelmann. Wurzel von *Rubia tinctor.* (Elsass) 8,25—8,42 Köchlin. *Hordeum distichon* (Samen) 2,7 Köchlin. *Sinapis nigra* (Samen) 4,31. *Sinapis alba* (Samen) 4,15 James. *Secale cornutum* Engelmann. *Fucus digit.* (Pflanze) 20,4. *Fucus vesiculosus* 16,34. *Fucus nodosus* 16,19. *F. serratus* 15,63 Gaedechens. *Fucus vesiculosus* 13,34 James. *Matricaria Chamomilla* (Pflanze) 8,51—9,69. *Anthemis arvensis* (Pflanze) 9,66. *Centaurea Cyanus* (Pflanze) 7,32. *Agrostemma Githago* 13,20. *Chelidonium majus* 6,85. *Acorus* 6,90 Rüling.

Cladonia rangiferina 12,47. *Clad. pyxidata* 6,09. *Clad. bellidiflora* 1,18. *Ramalina scopulorum* 4,18. *Parmelia omphalodes* 8,12. *Parm. saxatilis* 6,91. *Parm. parietina* 6,75. *Cetraria islandica* 1,84 Thomson. *Cetraria islandica* (wasserfreie Flechte vom Brocken) 0,9 und 0,5 Knop und Schnedermann.

III.

Untersuchung der Asche gesunden und brandigen Weizens.

Von

Dr. **A. Petzholdt.**

1) Quantität der Asche in 100 Theilen lufttrockener Substanz:

Gesundes Stroh.	Brandiges Stroh.	Gesunde Körner.	Brandige Körner.
5,275	3,220	1,900	2,800

2) Qualität der Asche. Es enthielten 1000 Theile der Asche (nach Abzug der Kohle und des Sandes, so wie des bei den Analysen stattgehabten Verlustes):

	Strohasche (gesund).	Strohasche (brandig).	Körnerasche (gesund).	Körnerasche (brandig).
Kali	154,83	150,33	258,10	266,87
Natron	31,34	55,12	26,81	71,94
Kalk	35,00	23,23	14,89	38,30
Magnesia	Spuren	Spuren	121,78	116,45
Eisenoxyd mit Mangan	3,39	3,19	1,48	0,51
Chlor	0,37	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefelsäure	9,44	5,01	0,37	3,10
Phosphorsäure	40,82	103,87	573,14	500,00
Kieselsäure	724,32	659,22	3,35	2,58.

Ich bemerke dabei ausdrücklich, dass der gesunde und kranke Weizen *einer und derselben* Sorte angehörte, so wie dass er auf *einem und demselben Felde* und in *einem und demselben* Jahre gewachsen war. Das Material zu den vorstehenden Untersuchungen, welche übrigens der Vorläufer einer grössern und umfangreichern Arbeit über die Pflanzenkrankheiten, von dem chemischen Standpunct aus aufgefasst, sein sollen, verdanke ich dem Herrn Oekonomieinspector Zimmermann auf Struppen.

IV.

Ueber die Entwickelung der mineralischen Substanzen in dem Knochensystem des Schweins.

Von

Boussingault.

(*Comptes rendus, T. XXII.* 356.)

In den Untersuchungen, welche ich über die Erzeugung des Fettes in den Thieren unternommen habe, hatte ich Gelegenheit, genaue Thatsachen über die Entwickelung des Knochensystems zu sammeln. Ich untersuchte zuerst, welche Mineralstoffe und in welcher Menge dieselben in dem Skelett des Schweines in 3 verschiedenen Altern enthalten sind; darauf, ob die Nahrung in allen Fällen hinreicht, um die zur Bildung der Knochen durchaus erforderlichen Elemente darzubieten. Ich gelangte zu folgenden Resultaten:

Für das Schwein Nr. 2 betrug die Assimilation in den ersten

8 Monaten 582 Grm. Phosphorsäure und 701 Grm. Kalk; für den Tag 2,4 Phosphorsäure und 2,8 Kalk. Für das Schwein Nr. 3: In 93 Tagen, von obigen 8 Monaten an gerechnet, betrug die Assimilation 129 Gmr. Phosphorsäure und 150 Grm. Kalk; auf den Tag 1,4 Phosphorsäure und 1,6 Kalk.

Man sieht, wie man diess wohl voraussetzen konnte, dass die Entwickelung des Knochensystems in den ersten acht Monaten nach der Geburt sehr schnell vor sich geht, dass später aber die Assimilation der erdigen Stoffe sehr verlangsamt wird. In der ersten Periode bot eine verschiedenartige, reichliche Nahrung überflüssig die Mengen der Phosphorsäure und des Kalkes dar, welche im Organismus gebunden wurden, diess war aber keineswegs in der folgenden Periode der Fall, wo das Thier Nr. 3 ausschliesslich mit Kartoffeln genährt wurde. Die mit diesen angestellten Analysen ergaben, dass die consumirte Menge derselben 615 Phosphorsäure enthielten, aber nur 98 Grammen Kalk. Man trifft also in den Knochen, welche in den 3½ Monaten bei ausschliesslicher Nahrung entwickelt wurden, 52 Grammen Kalk mehr an, als in der Nahrung existirten; diese Differenz wird noch weit beträchtlicher, wenn man, wie diess nöthig ist, den Kalk in Rechnung bringt, welcher mit den Excreten fortgeführt wurde.

In diesen Excreten beträgt der Kalk nicht weniger als 116 Grammen. Es steigert sich also die Menge des von dem Schweine während 93 Tagen assimilirten oder excernirten Kalkes auf 268 Grammen, obgleich die in derselben Zeit verbrauchte Nahrung nur 98 Grammen enthielt.

Diess Ergebniss würde überraschen, wenn man nicht wüsste, dass das Wasser, dessen man sich zum Anrühren der Kartoffeln bedient, nicht frei von Kalk ist. Die deshalb angestellte Analyse zeigte, dass das Schwein mit dem von ihm verbrauchten Wasser 179 Grammen Kalk erhalten hatte, welche mit den obigen 98 Grammen der Nahrung 278 Grammen als gesammte Menge des Kalkes geben, welche während der ausschliesslichen Kartoffelnahrung gereicht worden waren. Es besteht demnach bis auf 9 oder 10 Grammen ein Gleichgewicht zwischen dieser Zahl und derjenigen, welche den fixirten und excernirten Kalk angiebt. Die Differenz kommt wahrscheinlich von den unvermeidlichen Irrungen, welchen Versuche dieser Art stets unterworfen sind; doch glaube ich bemerken zu müssen, dass das Auftreten dieser Differenz sich

zum Theil daraus erklärt, dass auch Kalk zur Bildung anderer Körpertheile, als des Knochengerüstes, verbraucht wird.

Vorstehende Thatsachen beweisen die Mitwirkung der salzigen Substanzen des Wassers bei der Ernährung, welche ohne ihre Theilnahme unzureichend gewesen wäre, weil die Kartoffeln bei weitem nicht die zur Bildung der Knochen unerlässliche Menge Kalk enthalten. Ueberdiess kennt man aus den interessanten Untersuchungen Chosset's die Folgen einer Nahrung, welche nicht genug Kalk enthält.

Bei einer andern Gelegenheit habe ich auf den indirecten Einfluss hingewiesen, welchen die in dem Tränkwasser der Zuchtthiere aufgelösten Stoffe nothwendiger Weise auf die Cultur derselben üben, indem ich zeigte, dass dem Dünger auf diesem Wege eine sehr beträchtliche Menge salziger Stoffe zugeführt wird. Die Analyse der Tränkwässer zu Bechelbronn belegt diese Meinung mit positiven Thatsachen.

Aus denselben werden durch den Viehstand des Gutes dem Dünger an 1000 Kilogramme salziger Stoffe zugeführt, welche die Mehrzahl der den Pflanzen nöthigen Elemente, Kalk, Magnesia, Natron, Schwefel, Phosphor, Kochsalz, enthalten.

Dass gewisse Quellen der Oberfläche des Bodens beständig salzige Stoffe zuführen, ist sehr merkwürdig. So führt der artesische Brunnen zu Grenelle, dessen Wasser sehr rein ist, nach der Analyse Payen's, jährlich 60000 Kilogramme ungefähr mit sich weg.

Die qualitative und quantitative Beschaffenheit des Salzgehaltes der Trinkwässer ist sehr verschieden. Auch hat man erkannt, dass Quellen und Flüsse in sehr verschiedenem Grade fruchtbarmachend sind, und zu einer Zeit, wo man sich ernstlich mit der Bewässerung beschäftigt, würde ein chemisches Studium der Wässer vom Standpuncte der Agricultur grosses Interesse gewähren.

V.

Ueber die Verbindungen des Zinns mit dem Jod.

Von

Thomas G. Henry.

(*Philosoph. Transact.* 1845. *II.* 363)

In einem Aufsatze, der in den „*Philosophical Transactions*“, 1814, veröffentlicht ist, beschreibt H. Davy eine Verbindung von Zinn und Jod, die durch Erhitzung beider Körper bei Abschluss der Luft dargestellt wird, als tief orange gefärbt, flüssig bei geringer Wärme und flüchtig bei erhöhter Temperatur.

Gay-Lussac erhielt eine Verbindung durch schwaches Erhitzen von Zinn mit seinem doppelten Gewichte Jod, und später stellte sie Rammelsberg *) auf gleiche Weise dar; sie beschreiben dieselbe als eine rothbraune durchsichtige Substanz, mit schmuzig orangegelbem Pulver und leicht schmelzbar. Boullay **) stellte eine Verbindung von Zinn und Jod dar durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorid mit Jodkalium in geringem Ueberschuss.

Alle so dargestellten Verbindungen hat man für gleich zusammengesetzt gehalten, obgleich Gay-Lussac und Rammelsberg die von ihnen dargestellten Verbindungen als zersetzbar durch Wasser beschreiben, während Boullay von seiner Substanz sagt, dass sie löslich in Wasser sei, ohne zersetzt zu werden.

Aus den folgenden Versuchen wird man, wie ich denke, ersehen, dass der Stoff, der durch Erhitzung von Zinn mit seinem doppelten Gewichte Jod erhalten wird, eine Mischung zweier Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung ist, von denen die eine in Wasser löslich ist in geringem Maasse, ohne zersetzt zu werden, während die andere sogleich bei ihrer Berührung mit Wasser sich zerlegt. Die erste ist das von Boullay beschriebene

*) Gmelin, Handbuch, Bd. III. (Pogg. Ann. XLVIII. 169.)

**) *Annales de Chimie*, XXXIV. 372.

Jodür, die zweite ein Jodid, das meines Wissens bis jetzt noch nicht beschrieben ist, welches aber die von Davy erwähnte Verbindung sein muss, da es eine glänzende Orangefarbe hat und bei 356° F. sublimirt, während das Jodür, wie ich gefunden habe, bei Abschluss der Luft bis zum Rothglühen erhitzt werden kann, ohne zu sublimiren.

100 Gran Zinn, in fein zertheiltem Zustande, wurden mit 220 Gran Jod gemischt und in einen gut verschlossenen Porcellantiegel gebracht; als die Hitze den Schmelzpunct des Jods erreicht hatte, trat sogleich eine heftige Reaction ein, unter bedeutender Wärmeentwickelung und Verflüchtigung eines Theils des Jods; nach Beendigung der Reaction und nach Erkaltung des Tiegels erhielt man eine braune, durchsichtige, krystallinische Masse von 310 Gran Gewicht; es hatten sich also 10 Gran Jod, bei der durch die Reaction hervorgebrachten Hitze, verflüchtigt. Als diese Masse zerbrochen wurde, fand sich indessen ein Stück metallischen Zinns von 45 Gran Gewicht darin eingeschlossen. Dieser Stoff konnte nicht die neutrale Verbindung sein, denn die 210 Gran Jod würden 98 Gran statt nur 55 Gran Zinn erfordert haben, um das Jodür zu bilden.

Diese Masse wurde deshalb in einer wohl verkorkten Florentinischen Flasche wiederum mit 45 Gran sehr fein gepulvertem Zinn erhitzt, zum Ersatz für das davon entfernte Stück, um sich zu überzeugen, ob die neutrale Verbindung erhalten werden könne durch Digestion der erhaltenen Substanz mit dem Metalle, in einem zur Verbindung günstigeren Zustande. Die Masse schmolz leicht, ohne weitere Einwirkung auf das Zinn, aber es hatte sich ein orangerothes Sublimat gebildet, das sich an den Seiten der Flasche zu glänzenden nadelförmigen Krystallen condensirt hatte. Als die Masse in der Flasche an Menge abnahm, wurde sie weniger leicht schmelzbar, indem nur ein Hitzegrad, der wenig unter der Dunkelrothglühhitze lag, diess bewirkte; und jetzt hörte es auch auf, zu verdampfen. Man liess nun die Flasche erkalten, dann wurde sie zerschlagen und der geschmolzene Rückstand herausgenommen, der das Gewicht von 86,5 Gran hatte, nachdem man 37,5 Gran Zinn, die noch unverbunden waren, davon getrennt hatte.

Diese Substanz hatte eine tiefrothe Farbe und krystallinische Textur, und lieferte ein glänzend rothes Pulver, ähnlich dem der Mennige; 50 Theile davon wurden mit starker Salpetersäure be-

handelt, die heftig darauf reagirte, indem sie das Jod austrieb und Zinnoxyd zurückliess, das nach dem Glühen 22,1 Theile = 17,38 metallisches Zinn = 34,76 Procent gab; eine Mischung von einem Aequivalent Zinn = 59 und einem Jod = 126 würde 31,89 Procent geben. Dieser Ueberschuss von Zinn entstand von der Hitze, die bei der Scheidung der beiden Verbindungen angewandt wurde, indem sich etwas Oxyd bei der Zersetzung des Jodürs bildete, wie wir später sehen werden. Um die Zusammensetzung des Sublimats zu erfahren, wurden 50 Theile davon durch Salpetersäure zersetzt und gaben 12,2 Th. Oxyd = 9,597 Zinn = 19,19 Procent.

100 Theile wurden mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali in geringem Ueberschuss behandelt und zersetzt, indem die Kohlensäure ausgetrieben und Zinnoxyd gefällt wurde; das Jodkalium, das sich gebildet hatte, wurde durch Alkohol abgeschieden und, nachdem es mit Wasser ausgewaschen war, mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt; der Niederschlag, getrocknet und geschmolzen, wog 148,5 = 79,99 Jod; diess giebt:

	Theorie.		Versuch.
2 Jod	= 252	81	79,99
1 Zinn	= 59	19	19,19
	311	100	99,18

Es war also ein Jodid.

Bei dem nächsten Versuch nahm ich ein Aequivalent von jeder Substanz, nämlich 59 Gran Zinn und 126 Gran Jod. Die Reaction war eben so heftig als vorher; es blieben 16 Gran Zinn unverbunden und nach der Sublimation des Jodids wog das geschmolzene Jodür 66 Gran; diess wurde der Luft so wenig als möglich während des Processes der Sublimation ausgesetzt, welche in einer Retorte vorgenommen wurde; in Folge davon hatte sich weniger Oxyd gebildet.

50 Theile gaben 21,1 Zinnoxyd = 33,2 Procent Metall. Um den Einfluss der Hitze auf das Zinnjodür zu untersuchen, bereitete ich etwas davon durch Fällung einer warmen concentrirten Lösung von frisch präparirtem Zinnchlorür mit einer starken Lösung von Jodkalium in geringem Ueberschuss. Das Salz bildete beim Erkalten schöne nadelförmige Krystalle, die, nachdem sie mit etwas

Wasser gewaschen waren, durch das Trocknen bei einer sehr mässigen Wärme ihren Glanz verloren.

50 Theile gaben 20,4 Th. Oxyd = 32,36 Procent Zinn; 10 Gran davon wurden in einem dicht verkorkten Cylinder erhitzt, zuerst schwach und dann bis zum völligen Schmelzen; an dem oberen Theile des Cylinders condensirte sich ein wenig Wasser und etwas Jodid. Als der erkaltete Cylinder zerschlagen wurde und die geschmolzene Masse daraus entfernt wurde, fand sich, dass sie 1,5 Gran verloren hatte; sie war an der Oberfläche schwach oxydirt und glich vollkommen dem in den früheren Versuchen dargestellten Jodür.

25,3 Gran von derselben Verbindung wurden in einem offenen Porcellantiegel bis zu 380° — 400° erhitzt; es bildete sich ein Sublimat, das in einer Papiertute aufgefangen wurde, die so an den Porcellantiegel gelegt wurde, dass sie den Zutritt der Luft nicht verhinderte; als nichts mehr verdampfte, liess man den Tiegel erkalten und wog; der Rückstand wog 6,04 Gran und nach dem Glühen 5,91 Gran, er war Zinnoxyd. Das Sublimat, das kleine glänzende orangerothe Krystalle bildete, war Zinnjodid; denn 4,60 Gran, mit Salpetersäure zersetzt und geglüht, gaben 1,115 Oxyd = 19,06 Procent Metall.

Wenn wir nun annehmen, dass zwei Aequival. Zinnjodür zersetzt worden wären, die ein Aeq. Jodid und ein Aeq. Zinnoxyd gebildet hätten, so würden 25,3 Gran Jodür 5,13 Gran Oxyd zurückgelassen haben; diess kommt aber der erhaltenen Quantität hinreichend nahe, um die Art der Zersetzung darnach zu bestimmen. Berzelius giebt an, dass das Fluorzinn bei Einwirkung der Atmosphäre verwandelt wird in ($\dot{S}n\ Fl_2$), $Sn\ O_2$; eine Zersetzung, die ganz analog der oben beschriebenen ist.

Es ist mir nicht geglückt, eine Verbindung von Zinn und Jod zu erhalten, die dem Sesquioxyde entspricht, obgleich Boullay vermuthete, dass einige gelbe Krystalle, die er dadurch erhielt, dass er zu einer Lösung von Zinnchlorür eine Lösung von Jodkalium fügte, worin ein halbes Aequiv. Jod aufgelöst war, Sesquijodür wären; die Krystalle, die ich auf diese Weise erhielt, ergaben sich als reines Jodür.

Wenn man Jod zu einer Lösung von Zinnchlorür fügt, so erleidet diese Verbindung eine merkwürdige Zersetzung; wenn die Lösung concentrirt ist, so wird Zinnjodür gefällt, und eine Mischung von

Zinnchlorür und Zinnjodür, in bestimmten Verhältnissen, bleibt aufgelöst in der Lösung. Wenn das Jod im Ueberschuss hinzugefügt wird, so dass die Lösung eine braune Farbe bekommt, so bilden sich Krystalle von Jodid bei der Verdampfung; wenn andererseits das Chlorür im Ueberschuss ist, so wird ein Theil Jodür gefällt und der Rückstand vereinigt sich mit dem Zinnchlorür, in dem Verhältniss von einem Aequivalent von jeder Substanz, und bleibt gelöst in der Lösung des Chlorürs, es kann abgeschieden werden durch Verdampfung in der Gestalt feiner nadelförmiger Krystalle mit seidenartigem Glanze und von strohgelber Farbe.

Beim Hinzusetzen von Jod zu einem gleichen Gewichte Zinnchlorür, das in einer geringen Menge Wasser gelöst war, erhielt ich einige kleine rothe Krystalle, die bei der Analyse ergaben:

	Procent.
Jod	79,30
Zinn	19,98
	99,28;

es war also Jodid; mit 380 Gran Zinnchlorür und 150 Gran Jod erhielt man einen Niederschlag, der enthielt:

	Procent.
Jod	67,78
Zinn	31,67
	99,45;

es war also Zinnjodür.

Die Lösung, die nach der Fällung des Jodürs zurückblieb, wurde bei mässiger Hitze verdampft, bis sie hinreichend concentrirt war, und dann liess man sie erkalten; einige Krystalle wurden so erhalten, die durch Pressen zwischen Löschpapier so viel als möglich von der Mutterlauge befreit wurden; aber bei dem Versuche, sie für die Analyse durch Wiederauflösung in Wasser zu reinigen, wurden sie sogleich zersetzt und gaben einen scharlachrothen krystallinischen Niederschlag von Zinnjodür, während Zinnchlorür in Lösung blieb; sie wurden deshalb zwischen Löschpapier so trocken als möglich gedrückt und nachher im luftleeren Raume über Schwefelsäure einige Stunden lang aufbewahrt.

10 Gran wurden mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali behandelt, zur Trockne eingedampft, in kaltem Wasser wieder aufgelöst und von dem Zinnoxyde durch Filtration getrennt.

Als die Lösung durch Salpetersäure sauer gemacht, das Jod durch salpetersaures Palladiumoxyd, so lange es heiss war, getrennt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht war, blieben 1,94 Gr. metallisches Palladium = 4,586 Gr. Jod. Das Chlor wurde nachher durch Silbernitrat gefällt; der Niederschlag, gewaschen, getrocknet und geschmolzen, wog 5,22 Gr.; bei dem Auflösen des Chlorsilbers in Ammoniak wurde 0,1 metallisches Palladium davon getrennt, das mit dem Chlorsilber als basisches Salz niedergefallen war; diess giebt 5,12 für das wahre Gewicht des Chlorsilbers = 1,263 Chlor; 5 Gran, mit Salpetersäure im Ueberschuss zersetzt, bis zur Trockne verdampft und geglüht, gaben 2,68 Gr. Zinnoxyd = 2,108 metallisches Zinn.

Diess giebt in 100 Theilen:

		Theorie.		Procent.	Versuch.
1 Aequiv. Chlor	=	35,4	oder	12,67	12,63
1 Aequiv. Jod	=	126	„	45,10	45,86
2 Aequiv. Zinn	=	118	„	42,23	42,16
		279,4	„	100,00	100,65.

Es ist also eine Verbindung von einem Aequiv. Zinnchlorür und einem Aequiv. Zinnjodür.

Der Ueberschuss an Jod in der obigen Analyse ist wahrscheinlich durch die Neigung des salpetersauren Palladiumoxyds entstanden, als ein basisches Salz mit Niederschlägen vereinigt niederzufallen, was ein grosses Hinderniss für seine Anwendung in der Analyse ist.

Da Gmelin *), gestützt auf die Autorität von Berzelius, angiebt, dass das Zinnchlorür 1 Aequiv. Krystallisationswasser enthalte, während der verstorbene Dr. Turner in der letzten Ausgabe seiner Elemente, zu seinen Lebzeiten **) veröffentlicht, angiebt, dass es 3 Aequiv. Krystallisationswasser enthalte, und verschiedene Werke von Bedeutung die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes gar nicht angeben, so wurde es nothwendig, das in den obigen Versuchen angewandte Salz zu untersuchen. Es wurde mit starker Salzsäure digerirt und mit Zinn im Ueberschuss mässig erhitzt und, als eine ziemlich concentrirte Lösung

*) Handbuch, Bd. III.

**) *Edit. V. p.* 550.

erhalten war, decantirt und zum Krystallisiren hingesetzt; die stark saure Mutterlauge wurde wieder mit Zinn digerirt und nahm einen neuen Theil davon auf (es scheint unmöglich, Salzsäure mit Zinn auf einmal zu sättigen). Das Salz erschien in kleinen prismatischen Krystallen, es wurde nach dem Trocknen zwischen Löschpapier in Wasser gelöst, gab eine vollkommen klare Lösung und bewirkte eine bedeutende Temperaturerniedrigung; 700 Gr., gelöst in 3 Unzen Wasser, erniedrigten die Temperatur von 58° bis 27° F.

Die Krystalle wurden grob gepulvert und in Löschpapier so trocken als möglich gepresst; 25 Gr. wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure sauer gemacht und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt; das Sulphuret wog gewaschen und getrocknet 17,23 Gr.; 16,2 davon wurden in einem Porcellantiegel geglüht und das Glühen wiederholt mit etwas kohlensaurem Ammoniak, es fanden sich 15,6 Gr. Zinnoxyd; diess entspricht 16,59 Gr. der ganzen Menge des Sulphurets, welches gleich ist 13,09 Gr. Metall.

Der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffes wurde durch etwas schwefelsaures Kupferoxyd weggeschafft, und das Chlor, durch Silbernitrat gefällt, gab 30,9 Gr. geschmolzenes Chlorsilber = 7,72 Chlor.

Um den Wassergehalt zu bestimmen, liess man 23,58 Gr. im Vacuum über Schwefelsäure 24 Stunden lang stehen, und es fand sich ein Verlust von 3,87 Gr. = 16,14 Procent; wir haben also:

	Versuch.	Theorie.	Aequiv.	
Chlor	30,88	31,50	1	35,4
Zinn	52,36	52,49	1	59
Wasser	16,41	16,01	2	18
	99,65	100,00		112,4.

Die folgende Tabelle enthält die hauptsächlichsten analytischen Resultate dieser Abhandlung:

Zinnjodür	Sn J, fest und nicht flüchtig, wenig löslich.
Zinnjodid	Sn J_2, fest, flüchtig, durch Wasser zersetzt.
Zinnchlorürjodür	Sn Cl, Sn J, fest, nicht flüchtig, durch Wasser zersetzt.

VI.

Ozon.

De la Rive und Marignac haben gefunden, dass vollkommen getrockneter Sauerstoff, der Einwirkung elektrischer Funken unterworfen, Ozon liefert, d. h. dass er die Eigenschaften erlangt, welche man dem Ozon zuschreibt. Wir haben den Versuch in Gegenwart des Hrn. v. Berzelius angestellt, auf die Weise, dass durch ein Glasrohr, in welches zwei Platindrähte einander gegenüber eingeschmolzen sind, ein reiner Sauerstoffstrom geleitet wird, während zwischen den Platindrähten elektrische Funken überspringen. Der Sauerstoff wurde aus reinem chlorsaurem Kali bereitet, aus der Retorte durch ein mit Kalistücken gefülltes Rohr geleitet und dieses in das Glasrohr geführt. Der Strom wurde sehr lange unterhalten, bevor der erste Funke übersprang, das Gas musste demnach von Stickstoff und Wasser frei sein. Der Geruch, die Zerlegung des Jodkaliums etc. traten sogleich ein, als die Elektricität einwirkte. Man fühlt sich geneigt, hier an eine Allotropie des Sauerstoffes zu denken. Dieser Vermuthung tritt Schönbein (Pogg. Ann. 1846. 1) entgegen; er glaubt vielmehr, dass der Sauerstoff, welcher die Erscheinungen des Ozons beim Elektrisiren zeigt, nicht wasserfrei sei. Dagegen vermuthet Hr. Prof. Fischer zufolge einer brieflichen Notiz, dass das vom Sauerstoffstrome fortgerissene Chlorkalium durch die Elektricität zersetzt werde und dadurch die beobachteten Wirkungen auf Jodkaliumkleister etc. zu erklären seien. Als er nämlich Sauerstoff entwickelte und über destillirtem Wasser auffing, so bewirkten in diesem die elektrischen Entladungen nur den gewöhnlichen elektrischen Geruch, die Luft reagirte nicht auf Jodkalium.

E. u. Md.

Schönbein macht (Pogg. Ann. 1846. 1) auf die kräftigen oxydirenden Wirkungen des Ozons aufmerksam und glaubt, dass die organische Chemie von der Wirkung desselben als Oxy-

dationsmittel werde Anwendung machen können. So fand er, dass Kartoffelstärke, in eine Ozonatmosphäre gebracht, den Ozongeruch zerstört u. alle Reactionen des Ozons zum Verschwinden bringt. Die Flasche zeigt nachher einen starken angenehmen äpfelartigen Geruch. Holzgeist hat die gleiche Wirkung auf Ozon. Der Ballon erfüllt sich mit einem Dampfe von dem Geruche des Acetons. Auch Weingeist und Aether nehmen Ozon auf. Mit ölbildendem Gase scheint sich das Ozon direct zu verbinden und einen Körper von organischem Charakter zu bilden.

Mit Guajactinctur gefärbte Papierstreifen in (mit Hülfe des Phosphors) stark ozonisirte Luft gebracht, färben sich blau, so dass das Guajacharz ein fast eben so empfindliches Reagens für Ozon ist als Jodkaliumkleister. Nach längerer Zeit färbt sich das Meiste wie im Chlor gelbbraun. Das durch Einwirkung der Elektricität erzeugte Ozon verhält sich in dieser Beziehung dem chemisch (mittelst Phosphor) erzeugten gleich.

Der Vf. hat früher nachgewiesen („Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper"), dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers oder Weingeistdampfes in atmosphärischer Luft sich eine Materie erzeugt, welche mit dem Ozon alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Auch dieses Verbrennungserzeugniss des Aethers bläut das Guajacharz. Um die Reaction zu erhalten, schüttet man in ein geräumiges, mit Luft gefülltes Glasgefäss einigen Aether, hängt in die Flasche einen mit Guajactinctur getränkten Papierstreifen und führt dann eine mässig erwärmte Platinspirale in das Gefäss ein, um die langsame Verbrennung des Aetherdampfes zu veranlassen. Bei öfterer Wiederholung sieht man das Guajacharz deutlich in der angegebenen Weise sich verändern.

Bekanntlich besitzt das Ozon in den meisten seiner Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit der sogenannten Untersalpetersäure. Zum Beweise der Verschiedenheit zwischen beiden führt Schönbein (Pogg. Ann. 1846. 2) folgende Thatsachen an. Hat man den Luftgehalt einer Flasche mit Phosphor stark ozonisirt und hängt ein Stück kohlensaures Ammoniak so lange darin auf, bis Lakmustinctur sich in der Luft rasch bläut, so zeigt dieselbe doch noch

die Ozonreactionen. Das Ozon kann also neben kohlensaurem Ammoniak und, wie der Vf. ferner gefunden hat, auch neben reinem Ammoniakgas bestehen. Indessen verhält sich gerade in dieser Beziehung eine mit Untersalpetersäure geschwängerte Luft der ozonisirten gleich. Der Vf. glaubt daraus schliessen zu können, dass dabei ein Princip im Spiele sein müsse, welches dem Ozon ähnlich reagire, da salpetrige Säure oder Untersalpetersäure neben Ammoniakdämpfen nicht bestehen können. Die Erklärungsweise des Verf. möge man a. a. O. nachlesen.

VII.

Ueber Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid.

Das Ozon hat nach Schönbein (Ann. d. Phys. v. Poggendorff, 1846. 1) das Vermögen, das in Wasser gelöste Kaliumeisencyanür in Cyanid umzuwandeln. In Schwefelsäureballons wurden zolllange reine Phosphorstücken gelegt und so viel Wasser hinzugegossen, dass jedes Phosphorstück zur Hälfte aus dem Wasser hervorragte. Nachdem Wasser, atmosphärische Luft und Phosphor bei 20° zwölf Stunden auf einander gewirkt hatten, waren die Ballons so stark mit Ozon beladen, dass ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Papierstreifen darin sogleich blauschwarz gefärbt wurde, Lakmuspapier sich entfärbte und die Luft der Ballons wie ein Gemenge von Jod- und Bromdampf roch. Die Ballons wurden mit Wasser gewaschen, um die Phosphorsäure zu entfernen und dann die Ozonatmosphäre mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanür geschüttelt, bis die Lösung mit salpetersaurem Eisenoxyd keinen Niederschlag mehr gab. Beim Abdampfen wurde Kaliumeisencyanid in schönen Krystallen erhalten. Der Ozongehalt von zwei Ballons reichte hin, 5 Grm. gelbes Salz in Cyanid umzuwandeln. Ueberhaupt bildet sich nach dem Vf. mehr Ozon in stagnirender Luft, also in Ballons, als beim Hinwegströmen von Luft über Phosphor. Was aus dem bei obiger Reaction ausgetretenen Kalium wird, hat der Verf. noch nicht entschieden.

Selbst wenn festes Kaliumeisencyanür in die Ozonatmosphäre gebracht wird, verwandelt es sich allmählig in Kaliumeisencyanid,

welches den Krystall des gelben Salzes als eine Kruste umgiebt, bis sich zuletzt ein Afterkrystall des Cyanids gebildet hat.

Eine so verdünnte Lösung des Kaliumeisencyanürs, dass sie beinahe farblos erscheint, verändert sich im Dunkeln nicht; wird sie aber der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, so wird sie nach Schönbein (ebendas. S. 87) gelb, trübe und es setzt sich eine röthlich-gelbe Materie ab, die sich wie Eisenoxyd verhält. Dabei erzeugt sich ein Geruch nach Blausäure. Mit Blutlauge getränkte Papierstreifen zeigen die Reaction am deutlichsten, indem sie sich im Sonnenlichte gelb färben. Die zersetzte Lösung reagirt alkalisch, es scheint also eine Zersetzung in Kali, Eisenoxyd und Blausäure stattzufinden.

Kaliumeisencyanid zeigt eine ähnliche Zersetzung im Sonnenlichte.

VIII.

Untersuchung einiger Cyanverbindungen des Eisens.

Ueber die Verbindungen des Cyans mit Eisen hat Herr Alex. Williamson (Annal. der Chem. u. Pharm. von Wöhler u. Liebig, Febr. 1846) eine Untersuchung mitgetheilt, welche über manche Reactionen dieser Körper näheren Aufschluss giebt.

Der weisse Rückstand, welcher bei der Darstellung der Blausäure hinterbleibt und nach Mitscherlich aus 3 Aeq. Cyan, 2 Aeq. Eisen und 1 Kalium besteht, geht an der Luft in einen blauen Körper über, den man gewöhnlich für Berlinerblau hält. Man erhält diesen blauen Körper jedesmal, wenn man Chlor, Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Sauerstoffzutritt auf jenen Rückstand einwirken lässt.

Dieser blaue Körper ist nicht mit dem Berlinerblau identisch. Man erhält ihn, wenn man den weissen Rückstand, welchen der

Verfasser als Ferrocyaneisenkalium $= Cfy \left\{\begin{matrix}Fe\\K\end{matrix}\right\}$ betrachtet, mit einer mit 20 Theilen Wasser verdünnten Salpetersäure in einer offenen Schale erwärmt. Es entwickelt sich, wenn das Gemenge fast zum Sieden gekommen ist, Stickoxydgas und die Schale muss dann vom Feuer entfernt werden. Die Reaction, welche beabsichtigt wird, geht bei richtigem Verhältniss der Substanzen dann von selbst weiter fort. Nach Beendigung der Operation darf die Flüssigkeit beim Zusatz von Kali nur Eisenoxyd ohne Beimengung von Oxydul fallen lassen, und andererseits darf die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit kein Ferridcyankalium enthalten, dessen Gegenwart eine zu lange fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure zu erkennen giebt.

Man erhält auf diese Weise einen sehr ausgezeichneten violettblauen Niederschlag. Dieser enthält alles Eisen der Verbindung, aus welcher er entstanden ist; er giebt an Salzsäure kein Eisenoxyd ab und lässt sich ohne Zersetzung auswaschen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist folgende:



$$K\,Fe_4\,Cy_6 + 4\,Aq.$$

Der Verfasser betrachtet diese Verbindung als Ferridcyankalium, in welchem 2 Aeq. Kalium durch Eisen vertreten sind. Kali zerlegt diese Verbindung in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat. Beim Erwärmen mit einer Lösung von Blutlaugensalz verwandelt es dieses in Ferridcyankalium.

Durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure geht dieser blaue Körper in einen grünen über, welcher ebenfalls noch Kalium enthält und noch mehr Cyan.

Er ist schwer aufzubewahren, indem er durch das Licht eine Reduction erleidet und allmählig blau wird. Der Kaliumgehalt dieser Verbindung ist darin unwesentlich; er betrug 1 Aeq. auf 24 Eisen. Es wurde daher sein Aeq. Eisen zu dem übrigen Eisen addirt; die Resultate der Analysen gaben dann annäherungsweise die Formel: $Cy_7\,Fe_6 + 5\,Aq.$ Kaustisches Kali scheidet Eisenoxydhydrat daraus ab und die erhaltene Flüssigkeit fällt sowohl Eisenoxydulsalze als Eisenoxydsalze blau.

Der Verfasser hat ferner das sogenannte „*Turnbulls blue*“ analysirt; es wurde mit besonderer Sorgfalt durch Fällen einer

verdünnten Auflösung von Ferridcyankalium mit Eisenoxydullösung dargestellt und unter Luftabschluss ausgewaschen. Das erhaltene Product enthielt Eisen und Kalium im Verhältniss von 9,3 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. Kalium.

Der Verfasser versuchte dann weiter die Fällung so vorzunehmen, dass wo möglich alles Kalium im Gmelin'schen Salze durch Eisen vertreten werden sollte, was dadurch gelang, dass der in einem Ueberschuss von Eisenchlorür erhaltene Niederschlag mit einer Lösung dieses Salzes digerirt wurde. Das Product enthielt nur Spuren von Kali, die Analysen gaben für die Zusammensetzung das Verhältniss von 6 Aeq. Cyan auf 5 Aeq. Eisen.

Der Verfasser versuchte auf gleiche Weise, als er das *Turnbulls blue* kaliumfrei erhielt, auch kaliumfreies Berlinerblau darzustellen; allein es war, so lange kaliumhaltige Körper dazu angewandt wurden, unmöglich, diesen Zweck zu erreichen. Ein reines Berlinerblau erhielt der Verfasser nur, als er reine Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisenchloridlösung fällte; das auf diesem Wege erhaltene Product hatte die Zusammensetzung: $Fe_7 Cy_9 + 20 HO$.

Versetzt man Ferridcyankalium mit conc. Schwefelsäure, so erhält man einen grünen Niederschlag von Eisencyanid, welches noch Cyankalium enthält. Kocht man diesen Niederschlag längere Zeit mit Schwefelsäure, so geht seine grüne Farbe in eine blaue über. Die Analyse dieser Substanz zeigt einen geringen Kaliumgehalt, im Verhältniss von 60 Aeq. Eisen auf 1 Aeq. Kalium, und näherte sich im Uebrigen, wenn man diesen Gehalt vernachlässigt, der Formel: $Fe_5 Cy_6 + 13$ Aq.

IX.

Neue chemische Untersuchung der Waldquelle in Marienbad.

Vom

Prof. *C. Kersten* in Freiberg.

Die Waldquelle liegt ungefähr 250 Klftr. nordwestlich vom Kreuzbrunnen in einer Waldschlucht, zwischen dem Steinhau und Schneiderange. Sie wurde in den Jahren 1827 und 1828 gefasst und überdacht. Die Fassung bildet ein Sechseck von 2 Fuss im Durchmesser. Der Wasserstand beträgt 2 Fuss 9 Zoll und die Ergiebigkeit der Quelle nach Reuss und Steinmann, nach dem Abflusse berechnet, in 24 Stunden 37 Wiener Cubikfuss, also pro Minute 0,0256 Cubikfuss.

Von dieser Quelle besitzt man bisher nur eine einzige Analyse, welche in die Zeit ihrer Fassung fällt, von Steinmann. In seiner schriftlichen Mittheilung derselben an die Marienbader Brunneninspection ist blos das Resultat der Analyse enthalten, und man vermisst ungern jedes Detail derselben. — Ferner stimmt auch der von Steinmann gefundene Gesammtgehalt des Wassers an fixen Bestandtheilen (2,8827 Theile in 1000 Gewichtstheilen) nicht zu dem in den Brunnenschriften von Dr. Danzer angeführten specifischen Gewichte des Waldbrunnens, wonach dasselbe 1005,342 betragen soll. — Eine dieser Angaben ist daher irrthümlich. — Diese Umstände veranlassten mich, während meines Aufenthaltes in Marienbad im Sommer 1844 eine neue Analyse des Wassers der Waldquelle vorzunehmen, wobei ich mich der gefälligen Unterstützung des Herrn Apothekers Brem daselbst zu erfreuen hatte.

Das Wasser der Waldquelle ist, frisch aus der Quelle geschöpft, klar, farb- und geruchlos, perlt stark und schmeckt erfrischend und sehr wenig salzig. Es entwickelt viele Blasen von kohlensaurem Gase und trübt sich ein wenig, wenn es längere Zeit in einem offenen Gefässe stehen bleibt. — Bei dem Ablaufe der Quelle setzen sich bedeutende Mengen eines braunrothen Eisen-

ockers ab. — Die Temperatur der Quelle ist bei verschiedener Temperatur der Atmosphäre = + 6,5° C.; sie ist daher die kälteste Mineralquelle in Marienbad.

Bestimmung des spec. Gewichtes.

Eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel wurde mit gekochtem destillirtem Wasser gefüllt, hierauf in einer Kältemischung auf + 6,5° C. abgekühlt und gewogen. Sodann wurde Waldbrunnen in einer mit Pappe bedeckten flachen Porcellanschale so lange hingestellt, bis der grösste Theil der freien Kohlensäure verdunstet war, dann durch künstliche Abkühlung auf + 6,5° C. gebracht und in vorgedachter Flasche gewogen. — Das Verhältniss gleicher Volumina destillirten Wassers und Waldbrunnens betrug bei 6,5° C. im Mittel mehrerer Versuche 334,981 : 336,300. Das spec. Gewicht des letzteren ist daher gegenwärtig 1003,937, also nicht unbedeutend niedriger, als in genannter Schrift angegeben wird.

Qualitative Analyse.

Das Wasser des Waldbrunnens trübt sich in offenen Gefässen weit langsamer, als das Wasser des Kreuz- und Ferdinandsbrunnens. Bei dem Kochen lässt es einen gelblichen erdigen Niederschlag fallen, wobei viel kohlensaures Gas entwickelt wird. Hierauf reagirt das Wasser stark alkalisch, während es frisch sauer reagirt. Der bei dem Kochen des Wassers entstehende Niederschlag besteht hauptsächlich aus kohlensaurer Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, mit kleinen Mengen Kieselsäure, Manganoxyd, Thonerde und Strontian, so wie Phosphorsäure, Fluor, Quellsäure und Quellsatzsäure. Das gekochte und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Wasser enthält von Basen Natron, Kali und Spuren von Lithion, von Säuren u. Salzbildern Kohlensäure, Schwefelsäure und Spuren von Brom. Ferner enthält es noch sehr geringe unbestimmbare Mengen einer braunen organischen Substanz. — Jod-, Essigsäure- und Ammoniakverbindungen konnten nach bekannten Methoden in den concentrirten Mutterlaugen des Wassers nicht aufgefunden werden.

Quantitative Analyse.

I. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

3 Kilogr. Mineralwasser, aus dem man einen grossen Theil der

freien Kohlensäure durch Hinstellen in einer flachen, mit Pappe bedeckten Schale hatte entweichen lassen, wurde gelinde erwärmt und sodann nach und nach, in einer Porcellanschale über einer Spirituslampe zu einem geringen Volumen, verdampft. Dann wurden die hierbei niedergefallenen Erden auf ein zuvor gewogenes Filter gebracht und ausgelaugt. Die erdigen Theile, welche sich an die Schale angelegt hatten, wurden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, worauf man die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmte und kochend durch kohlensaures Natron fällte. Dieser geringe Niederschlag wurde ausgesüsst und dann zu dem Hauptniederschlage gefügt.

Die filtrirte Salzauflösung nebst dem Aussüsswasser wurde in einer zuvor tarirten Platinschale verdunstet und dann der Salzrückstand so lange erhitzt, bis derselbe zu schmelzen begann und keinen Gewichtsverlust mehr zeigte. — Die von organischen Stoffen theilweise gelblich gefärbte Salzmasse betrug 6,668 Grm. Bei dem Auflösen derselben in Wasser schieden sich einige bräunliche Flocken aus, welche beim Glühen weiss wurden, 0,005 Grm. wogen und in Talkerde bestanden. Diese Substanz wurde den früher abfiltrirten Erden beigefügt, welche hierauf so lange in einem Trockenapparate bei 120° C. getrocknet wurden, bis ihr Gewicht constant blieb. Es betrug 2,133 Grm. 1000 Grm. Waldbrunnen lieferten daher:

In Wasser leicht lösliche Salze = 2,221 Grm.
Erdarten = 0,711 „

Summa des Gesammtquantums der fixen
Bestandtheile = 2,932 Grm.

Nach der Analyse von Steinmann enthält der Waldbrunnen in 1000 Gewichtstheilen 2,882 Gewichtstheile fixe Bestandtheile.

II. Bestimmung der in den leichtlöslichen Salzen des Wassers enthaltenen Bestandtheile.

Diese Bestimmungen geschahen einmal mit den leichtlöslichen Salzen, welche bei dem vorigen Versuche erhalten wurden, theils mit frischem Wasser an der Quelle.

1) *Schwefelsäure.* Ein Dritttheil der abgewogenen Lösung leichtlöslicher Salze, entsprechend 1000 Grm. Mineralwasser, wurde in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure übersetzt und hier-

auf mit einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt. — Der erhaltene schwefelsaure Baryt betrug nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 1,9176 Grm. Ferner wurden 336,300 Grm. frischer Waldbrunnen abgewogen, nachdem er so lange in einer offenen, mit Pappe bedeckten Schale gestanden hatte, bis sich keine Gasblasen mehr entwickelten, und nach dem Uebersetzen in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt betrug nach dem Glühen 0,645 Grm.

1000 Grm. Waldbrunnen enthalten daher im Mittel beider Versuche 0,6589 Grm. Schwefelsäure.

Wird von dieser Menge Schwefelsäure diejenige Quantität abgezogen, welche mit dem später in 1000 Grm. Waldbrunnen gefundenen 0,1403 Grm. Kali verbunden ist, = 0,1192 Grm., so bleiben zur Vereinigung mit Natron = 0,6589—0,1192 Grm. = 0,5397 Grm. Schwefelsäure, welche 0,9597 Grm. wasserfreiem schwefelsaurem Natron in 1000 Grm. Waldbrunnen entsprechen.

2) *Chlor.* Das zweite Dritttheil der Lösung der auflöslichen Salze wurde mit Salpetersäure in der Wärme übersetzt und sodann heiss mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. — Der Niederschlag nahm im Dunkeln, ähnlich wie bei dem Kreuz- u. Ferdinandsbrunnen, in Folge der Reaction von Quellsäure, eine schwache Purpurfarbe an, u. die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte einen Stich in's Weinrothe. Nach scharfem Trocknen betrug das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers 0,892 Grm. — 336,3 Grm. Waldbrunnen gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 0,300 Grm. Chlorsilber. — 1000 Grm. Waldbrunnen lieferten demnach 0,892 Grm. (bromhaltiges) Chlorsilber, entsprechend 0,3674 Grm. Chlornatrium.

3) *Kohlensaures Natron.* Das letzte Dritttheil der Lösung der leichtlöslichen Salze wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockniss verdampft und der Salzrückstand schwach geglüht. Derselbe wurde sodann in Wasser gelöst, die Lösung mit ein wenig Salpetersäure versetzt und mittelst salpetersauren Silberoxyds gefällt. Der scharf getrocknete Niederschlag wog 2,577 Grm. — Zur Controle wurden 336,3 Grm. frisches Wasser gekocht, von den Erden filtrirt, die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersetzt, hierauf eingetrocknet und der Salzrückstand gelinde geglüht. Nach dem Auflösen desselben in Wasser und Zusatz von Salpetersäure zu der Auflösung lieferte sie 0,866 Grm. Chlorsilber, welche Menge

ganz nahe mit dem bei dem vorigen Versuche erhaltenen Chlorsilber übereinstimmt. Da nun 1000 Grm. Waldbrunnen für sich allein 0,892 Grm. Chlorsilber liefern, so bleiben von 2,577 Grm. Chlorsilber 1,685 Grm. Chlorsilber, welche der Menge von Chlornatrium entsprechen, die durch Zerlegung des kohlensauren Natrons (u. einer Spur kohlens. Lithions) durch die zugefügte Chlorwasserstoffsäure entstanden ist. — Obige 1,685 Grm. Chlorsilber entsprechen 0,627 Grm. kohlensaurem Natron in 1000 Grm. Wasser.

Der Gehalt der wasserfreien auflöslichen Salze an Kohlensäure, welche mit Natron und Lithion zu kohlensaurem Natron und kohlensaurem Lithion verbunden ist, wurde auch noch dadurch ermittelt, dass man in einem Platintiegel das vierfache Gewicht der auflöslichen geschmolzenen Salze an gepulvertem Boraxglas einschmolz, diesem die abgewogene Salzmasse zufügte und das Gemenge bis zum klaren Fluss erhitzte. Durch dieses vom Grafen v. Schaffgotsch vorgeschlagene Verfahren wurde die Kohlensäure *leicht* und *vollständig* ausgetrieben. Der Glühverlust nach dem Erkalten des Tiegels gab die Menge der abgeschiedenen Kohlensäure an. — Die 1000 Grm. Mineralwasser entsprechenden Salze verloren bei mehreren wiederholten Versuchen im Mittel 0,261 Grm. Kohlensäure.

4) *Phosphorsäure.* Um zu erfahren, ob in den auflöslichen Salzen des Waldbrunnens vielleicht eine kleine Menge eines phosphorsauren Alkali's enthalten sei, welches sich bei dem Eindampfen des Wassers durch Zersetzung phosphorsaurer Erdsalze durch das kohlensaure Natron des Wassers gebildet haben konnte, wurden 3 Grm. geschmolzener auflöslicher Salze in Wasser gelöst. Aus der mit Salpetersäure übersetzten Auflösung entfernte man die Schwefelsäure durch salpeters. Baryt und versetzte hierauf das saure Filtrat in einem zu verschliessenden Gefässe mit kaustischem Ammoniak. — Es schied sich indessen kein basisch-phosphors. Baryt ab. — Desgleichen gab die mit Salpetersäure übersetzte Auflösung der Salze, mit Ammoniak, Chlorammonium und schwefelsaurer Talkerdelösung versetzt, auch nach mehreren Tagen keinen Niederschlag.

5) *Lithion.* Nachdem ich mich durch mehrere Versuche in Marienbad von der Anwesenheit einer, wenn schon nur sehr geringen Menge von Lithion in dem Wasser der Waldquelle überzeugt hatte, wurden im Laboratorium des Herrn Brem 6 Kilogr. Wald-

brunnen zur Trockniss verdampft, welche 17,584 Grm. Rückstand gaben. — Dieser wurde mit Wasser ausgelaugt, worauf man die unlöslichen Erden abfiltrirte, die Auflösung in einer Platinschale nochmals abdampfte und den Salzrückstand bis zum Schmelzen erhitzte, um alle Talkerde unauflöslich zu machen.

Das geschmolzene Salz wurde in Wasser gelöst, von den nur wenigen Flocken, welche sich hierbei abschieden, abfiltrirt, das Filtrat sodann mit aufgelöster Phosphorsäure versetzt und zur Trockniss verdampft. Der Salzrückstand wurde mit kaltem Wasser behandelt, wobei eine sehr geringe Menge eines erdigen Pulvers zurückblieb, das mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht 0,024 Grm. wog. Da dieses Doppelsalz von Lithion nach den Versuchen von Rammelsberg eine veränderliche Zusammensetzung hat, so wurde es nach dessen Vorschrift in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, worauf man aus der Lösung die Phosphorsäure durch Chlorcalcium und Ammoniak, und den überschüssigen Kalk durch Oxalsäure fällte. — Das Filtrat dampfte man in einem Platinschälchen zur Trockniss, glühte den Salzrückstand und behandelte ihn (0,020 Grm.) mit einer Mischung von Aether und absolutem Alkohol. — Das hierbei zurückbleibende Chlornatrium wog scharf getrocknet 0,014 Grm., wonach also aus 6 Kilogr. Wasser 0,006 Grm. Chlorlithion erhalten wurden. Diese entsprechen 0,002076 Grm. Lithion = 0,005236 Grm. kohlensaurem Lithion oder auf 1000 Grm. Waldbrunnen 0,0009 Grm. kohlensaurem Lithion. Obgleich diese Bestimmung nur einmal angestellt wurde, so glaube ich doch ein annäherndes Resultat erhalten zu haben, denn das ausgezogene Chlorlithion zeigte sich, vor dem Löthrohre und auf nassem Wege geprüft, sehr rein.

6) *Kali.* 1000 Grm. Wasser wurden gekocht, die abgeschiedenen Erden abfiltrirt, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt. — Nach der Abscheidung des schwefelsauren Baryts wurde zur abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gesetzt, worauf man sie erwärmte und dann den kohlensauren Baryt abfiltrirte. Die Flüssigkeit wurde sodann in einer Platinschale abgedampft, welche man später allmählig bis zum Glühen erhitzte, um die Ammoniaksalze zu entfernen. — Der Rückstand wurde in schwachem Weingeist gelöst, mit einem Ueberschuss von Platinchlorid versetzt, und das

Kali unter Anwendung der bekannten Vorsichtsmaassregeln gefällt. — Man erhielt hierbei 0,730 Grm. Kaliumplatinchlorid. 500 Grm. Waldbrunnen, auf dieselbe Weise behandelt, lieferten 0,360 Grm. dieses Doppelsalzes. 1000 Grm. Waldbrunnen gaben daher im Mittel 0,726 Grm. Kaliumplatinchlorid. Diese entsprechen 0,1403 Grm. Kali, welche binden 0,1192 Grm. Schwefelsäure zu 0,2595 Grm. schwefelsaurem Kali.

Zusammenstellung der gefundenen Mengen der löslichen Bestandtheile des Waldbrunnens.

1000 Grm. Waldbrunnen lieferten bei den beschriebenen Abdampfungen leicht lösliche Salze = 2,221 Grm.

Nach 1)	beträgt	das schwefelsaure Natron	=	0,9597	Grm.
„ 2)	„	das Chlornatrium	=	0,3674	„
„ 3)	„	das kohlensaure Natron	=	0,6270	„
„ 5)	„	das kohlensaure Lithion	=	0,0009	„
„ 6)	„	das schwefelsaure Kali	=	0,2595	„
			zusammen	2,2145	Grm.

III. Bestimmung der in dem Wasser der Waldquelle enthaltenen unlöslichen Bestandtheile (Erdarten etc.).

1) Die bei der sub I beschriebenen Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile des Waldbrunnens von 3 Kilogr. desselben erhaltenen unlöslichen Erden, denen die kleine Menge Talkerde zugefügt worden war, welche bei dem Auflösen der geschmolzenen leichtlöslichen Salze in Wasser zurückblieb, = 2,133 Grm., wurden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Auflösung im Wasserbade eingedunstet. Bei dem Auflösen der Masse in angesäuertem Wasser blieb eine beträchtliche Menge Kieselsäure in bräunlichen, gelatinösen Flocken zurück, welche beim Trocknen heller wurde und nach dem Glühen 0,268 Grm. wog. — Da ihre Farbe jetzt blassgelb war und frühere Versuche mir gezeigt hatten, dass sie in vorliegenden Fällen meistens kleine Mengen von phosphors. Eisenoxyd und Kalkerde enthält, so wurde sie mit der 3fachen Gewichtsmenge Soda wieder aufgeschlossen und die erhaltene Masse weiter, wie bekannt, behandelt. Das Gewicht der erhaltenen Kieselsäure, welche nun weiss und rein war, betrug 0,262 Grm.

2) Die Flüssigkeit von der filtrirten Kieselerde wurde der er-

sten Hauptlösung beigefügt, diese mit etwas Chlorammonium versetzt, dann mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt und der erhaltene braune, hydratische Niederschlag unter möglichster Abhaltung der Luft abfiltrirt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen betrug sein Gewicht 0,058 Grm. — Dieser Niederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei einige Flokken hydratischer Kieselsäure zurückblieben, welche nach dem Glühen 0,002 Grm. wogen. — Die gesammte Menge der Kieselsäure, welche der unlösliche Rückstand von 3 Kilogr. Waldbrunnen gab, beträgt daher 0,262 + 0,002 Grm. = 0,264 Grm. = 0,088 Grm. auf 1000 Grm. Waldbrunnen.

3) Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des durch Ammoniak bewirkten Niederschlags, welche, wie die qualitative Analyse gezeigt hatte, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Thonerde und Spuren von Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul enthielt, wurde mit Kalilauge im Ueberschusse in einem silbernen Schälchen gekocht und die alkalische Flüssigkeit sodann von dem braunen Rückstande abfiltrirt. Erstere wurde dann mit Chlorwasserstoffsäure und hierauf mit Ammoniak übersättigt. Es schieden sich wenige hydratische weisse Flocken aus, welche nach dem Glühen 0,006 Grm. einer weissen Erde lieferten. — Diese wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung hierauf mit Weinsteinsäure und Ammoniak, dann mit einer Mischung von Chlorammonium und Chlormagnesium versetzt. — Es bildete sich nach mehreren Stunden ein deutlicher krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Talkerde-Ammoniak. Daher bestanden obige 0,006 Grm. Niederschlag aus basisch-phosphors. Thonerde, welche auf 1000 Grm. Waldbrunnen 0,002 Grm. entsprechen. — Das von der basisch-phosphors. Thonerde abgeschiedene Filtrat wurde mit Chlorcalciumlösung unter Abhaltung der Luft versetzt. — Es schieden sich hierdurch nach einiger Zeit einige weisse Flocken von phosphorsaurem Kalk aus, deren Menge aber zu gering war, um ihr Gewicht bestimmen zu können.

4) Das von der Behandlung mit Kalihydrat zurückgebliebene Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und Weinsteinsäure versetzt, sodann mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium digerirt, worauf man das erhaltene Schwefelmetall in Königswasser löste. — Aus dieser mit Ammoniak neutralisirten Auflösung wurde das Eisenoxyd durch bern-

steins. Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser, dem man später Ammoniak zufügte, ausgelaugt, getrocknet und geglüht. Das erhaltene Eisenoxyd betrug 0,048 Grm. — Dieses entspricht auf 1000 Theile Mineralwasser 0,016 Eisenoxyd = 0,234 Grm. kohlensaurem Eisenoxydul. — Das von dem bernsteinsauren Eisenoxyd zurückgebliebene Filtrat enthielt noch Spuren von Kalkerde und Mangan; es wurde der Flüssigkeit 2, worin sämmtliche Kalkerde und Talkerde, so wie das Mangan enthalten war, beigefügt.

Die schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt, und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffgases mit einer Auflösung von Chlorcalcium und mit Ammoniak versetzt. Es schieden sich zwar nach einiger Zeit einzelne Flocken von basisch-phosphorsaurem Kalk ab, allein es war nicht möglich ihr Gewicht zu bestimmen.

5) Die in 2 nach der Fällung mit Ammoniak zurückgebliebene Flüssigkeit, zu welcher das Filtrat von dem bernsteinsauren Eisenoxyde gesetzt worden war und die demnach die sämmtliche Kalkerde, Talkerde und alles Manganoxyd in den unlöslichen Bestandtheilen des Mineralwassers enthielt, wurde mit frisch bereitetem Fünffach-Schwefelkalium, welches frei von kohlensaurem Kali war, versetzt. — Es schied sich nach und nach eine geringe Menge von Schwefelmangan ab; dasselbe wurde schnell filtrirt und mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelkaliumlösung zugesetzt waren, ausgelaugt, dann in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus dieser Lösung das Manganoxydul durch kohlens. Kali in der Wärme gefällt. — Durch Glühen dieses Niederschlages wurden 0,009 Grm. Manganoxydoxydul erhalten, welche 0,0135 Grm. kohlensaurem Manganoxydul, oder auf 1000 Grm. Mineralwasser berechnet, 0,0045 Grm. kohlensaurem Manganoxydul entsprechen.

6) Das Filtrat von der Fällung des Schwefelmangans wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und so lange im Sandbade schwach erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas entfernt war. Hierauf wurde dasselbe von dem abgeschiedenen Schwefel durch Filtration getrennt, mit etwas Ammoniak übersetzt und sodann durch oxalsaures Ammoniak gefällt. — Die Flüssigkeit wurde mehrere Stunden erwärmt, und der oxalsaure Kalk, nachdem er sich abgesetzt hatte, filtrirt und durch Glühen,

unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, in kohlensauren Kalk verwandelt. Sein Gewicht betrug 1,020 Grm., welches auf 1000 Grm. Waldbrunnen 0,340 Grm. kohlensaurem Kalk entspricht. Derselbe löste sich in sehr verdünnter Salpetersäure vollständig, ohne eine Spur von Manganoxydoxydul zu hinterlassen. Die Auflösung wurde in einem Gläschen zur Trockniss verdampft, und der schneeweisse Rückstand mit wasserfreiem Alkohol digerirt. Es blieb hierbei eine sehr kleine Menge eines weissen sandigen Pulvers zurück, das nach dem Aussüssen mit Alkohol in Wasser löslich war. — Oxalsaures Ammoniak bewirkte in dieser Lösung einen Niederschlag, welcher sich nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflöste und damit ein unzerfliessliches Salz bildete, dessen Auflösung durch eine gesättigte Gipslösung getrübt wurde. —Hiernach bestand obige Substanz aus einer Spur salpetersaurem Strontian.

Das von der oxalsauren Kalkerde getrennte Filtrat wurde zur Trockniss abgedampft, die trockene Salzmasse durch Glühen zerlegt, und die rückständige weisse Erde gewogen. — Ihr Gewicht betrug 0,359 Grm. Als sie mit Wasser ausgekocht und dieses verdampft wurde, blieb eine Spur eines Salzes zurück, das in Wasser löslich war, mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure betropft, brauste und durch Platinchlorid und phosphorsaures Natron nicht gefällt wurde, hingegen die Löthrohrflamme gelb färbte. Dieses Salz bestand daher aus einer Spur kohlensauren Natrons.

Die erhaltene Talkerde löste sich ohne Aufbrausen und ohne Rückstand von Kieselsäure leicht in Chlorwasserstoffsäure auf. Aus dieser Auflösung schlug sich auf Zusatz von chlorsaurem Kali und zweifach-kohlensaurem Natron kein Manganoxyd nieder.

Ihre Menge beträgt auf 1000 Grm. Waldbrunnen 0,1196 Grm., welche mit 0,1274 Grm. Kohlensäure zu 0,2470 Grm. kohlens. Talkerde verbunden sind.

Zur *Controle* der bei vorstehender Untersuchung erhaltenen Mengen von Kieselsäure, Eisenoxyd, Kalkerde und Talkerde wurden noch folgende Versuche mit frischem Wasser angestellt.

1) Es wurden an der Quelle mehrere Glasflaschen Waldbrunnen geschöpft und zur Abscheidung des darin fein zertheilten Eisenoxydhydrats filtrirt. Von dem filtrirten Wasser wurden

1000 Grm. mit Chlorwasserstoffsäure übersetzt, zur Trockniss verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Kieselsäure abgeschieden. Geglüht, betrug ihr Gewicht 0,265 Grm.; sie war weiss und verhielt sich bei der Prüfung als rein.

2) Das von der Kieselsäure zurückgebliebene Filtrat wurde mit Ammoniak, und sodann mit Schwefelammonium versetzt, das erhaltene Schwefeleisen ausgesüsst, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Salpetersäure erwärmt. Hierauf fällte man mit Ammoniak, behandelte den braunen Niederschlag in der Wärme mit Kalihydrat, löste das rückständige manganhaltige Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure auf u. fällte es durch bernsteinsaures Ammoniak. 1000 Grm. Waldbrunnen lieferten hierbei 0,0165 Grm. Eisenoxyd, welches sehr nahe mit dem Eisenoxyde übereinstimmt, das aus den in Wasser unlöslichen Erdarten abgeschieden wurde.

3) 1000 Grm. Wasser wurden mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, der Rückstand in angesäuertem Wasser aufgeweicht, die Kieselsäure abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt und nach dem Filtriren durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen. — Der erhaltene oxalsaure Kalk wurde durch Glühen etc. in kohlensauren Kalk verwandelt, aus welchem man die kleinen Mengen von Manganoxydoxydul mittelst höchst verdünnter Salpetersäure abschied. — 1000 Grm. Wasser lieferten 0,3375 Grm. kohlens. Kalkerde.

4) Aus der von der Fällung der Kalkerde zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde die Talkerde mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von Ammoniak niedergeschlagen. — Das Gewicht der erhaltenen pyrophosphorsauren Talkerde betrug 0,324 Grm. = 0,1186 Grm. Talkerde = 0,245 Grm. kohlensaure Talkerde auf 1000 Grm. Waldbrunnen.

IV. *Bestimmung der Totalquantität der Kohlensäure.*

Ein Stechheber von bekanntem Inhalte wurde in der Quelle selbst unter Wasser gefüllt, worauf man das Mineralwasser in Flaschen auslaufen liess, in welche man zuvor eine Auflösung von Chlorbaryum mit überschüssigem Ammoniak gebracht hatte. — Nachdem die Flaschen schnell verschlossen worden waren und die Niederschläge sich abgelagert hatten, wurden die darüberstehen-

den klaren Flüssigkeiten decantirt und die letzteren mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, dann auf zuvor gewogene Filter gebracht, unter Abhaltung der Luft ausgelaugt und dann so lange in dem Rammelsberger Trockenapparate bei circa 150° C. scharf getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verloren.

1) 340,54 Cubikcentimeter Waldquelle von + 6,5° C. lieferten auf diese Weise kohlensaure Erden und Eisenoxyd	= 4,166	Grm.
2) 340,54 Cubikcentimeter gaben ferner	= 4,170	„
3) 350,54 Cubikcentimeter	= 4,174	„
Mittel dieser Versuche	= 4,170	Grm.

Da nun nach dem oben gefundenen spec. Gewichte des Waldbrunnens 340,54 Cubikcentimeter desselben = 341,88 Grm. wiegen, so hat letztere Quantität Wasser im Mittel 4,170 Grm. des aus kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt, kohlensauren Erden und Eisenoxyd bestehenden Niederschlages gegeben. — Werden von diesem Niederschlage die Mengen schwefelsauren Baryts abgezogen, welche 341,88 Grm. Waldbrunnen liefern, = 0,6114 Grm., ferner die Mengen der kohlensauren Erden und des Eisenoxyds, welche bei dem Eindampfen einer gleichen Menge Mineralwassers erhalten werden, = 0,243 Grm., so bleiben für kohlensauren Baryt, welchen 341,88 Grm. Waldbrunnen gaben, 3,3156 Grm. oder auf 1000 Waldbrunnen 9,698 Grm. Hieraus ergiebt sich die Menge der freien u. an die Alkalien gebundenen Kohlensäure in 1000 Grm. Waldbrunnen = 3,174 Grm. — Wird hiervon die mit dem Natron u. Lithion in dem Mineralwasser zu neutralen Salzen verbundene Kohlensäure = 0,259 Grm. abgezogen, so erhält man für 1000 Grm. Waldbrunnen von der Temperatur der Quelle: freie und an die Bicarbonate gebundene Kohlensäure = 2,915 Grm. — Diese entsprechen bei 0° und 0,76 M. Barometerstand = 1505,3 Cubikcentimetern, oder bei der Temperatur der Quelle = 6,5° C. = 1505,3 . [(1 + 0,00365. 6,5) = 1,023)] = 1540 Cubikcentimetern Kohlensäure.

Zusammenstellung.

1.

Werden die gefundenen Säuren, Salzbilder und Basen nach

den gewöhnlichen Annahmen und zu wasserfreien Salzen vereinigt, und berechnet man die kohlensauren Salze als neutrale, so enthalten 1000 Gewichtstheile des Wassers der Waldquelle:

A. *Fixe Bestandtheile.*

a) *In wägbarer Menge vorhandene:*

Schwefelsaures Natron	0,9597 Gewth.
schwefelsaures Kali	0,2595 „
Chlornatrium	0,3674 „
kohlensaures Natron	0,6270 „
kohlensaures Lithion	0,0009 „
kohlensaure (strontianhaltige) Kalkerde	0,3400 „
kohlensaure Talkerde	0,2460 „
kohlensaures Eisenoxydul	0,0234 „
„ Manganoxydul	0,0045 „
basisch-phosphorsaure Thonerde	0,0020 „
Kieselsäure	0,0880 „

b) *In unwägbarer Menge vorhandene:*

Brom-, Fluor-, Quellsäure-, Quellsatzsäureverbindungen und braune organische Materie	
Summa der fixen Bestandtheile =	2,9184 Gewth.

B. *Flüchtige Bestandtheile.*

Freie und mit den Bicarbonaten verbundene Kohlensäure =	2,9150 „
Summa sämmtlicher Bestandtheile =	5,8334 Gewth.

Diese 2,9150 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen, wenn man unter 1 Theil 1 Grm. versteht, 1505,3 Cubikcentimetern bei 0° C. u. 0,76 M., oder bei der Temperatur der Quelle = + 6,5° C. = 1540 Cubikcentimetern. Nach dem gefundenen spec. Gewichte des Wassers der Waldquelle sind 1003,937 Gewichtstheile = 1000 Raumtheile. — 1000 Gewichtstheile Waldbrunnen enthalten aber 1540 Cubikcentimeter, folglich enthalten 1003,937 Gewichtstheile Waldbrunnen 1546 Cubikcentimeter freie und an

die Bicarbonate gebundene Kohlensäure. 1000 Raumtheile Wasser enthalten daher hiervon 1546 Raumtheile. — Steinmann fand in 100 Raumtheilen des Wassers 137,84 Raumtheile freie Kohlensäure.

2.

Ein Pfund = 16 Unzen = 7680 Gran Waldbrunnen enthält:

A. *Fixe Bestandtheile.*

a) *In wägbarer Menge vorhandene:*

Schwefelsaures Natron	7,3705	Gran,
schwefelsaures Kali	1,9945	„
Chlornatrium	2,8153	„
kohlensaures Natron	4,8230	„
kohlensaures Lithion	0,0069	„
kohlensaure (strontianhaltige) Kalkerde	2,6112	„
kohlensaure Talkerde	1,8893	„
kohlensaures Eisenoxydul	0,1797	„
kohlensaures Manganoxydul	0,0346	„
basisch-phosphorsaure Thonerde	0,0154	„
Kieselsäure	0,6758	„

b) *In unwägbarer Menge vorhandene:*

Brom-, Fluor-, Quellsäure-, Quellsatzsäure-verbindungen und braune organische Materie

Summa der fixen Bestandtheile	22,4162	Gran.

B. *Flüchtige Bestandtheile.*

Freie und an die Bicarbonate gebundene Kohlensäure	22,3872	„
Summa der gesammten Bestandtheile =	44,8034	Gran.

Um die Resultate der vorstehenden Analyse mit der im Jahre 1828 von Steinmann angestellten leicht vergleichen zu können, habe ich die meinige wie Steinmann nach dem östreich. Medicinalpfunde (= 12 Unzen = 5760 Gran) berechnet.

Ein Pfund (= 12 Unzen) Wasser von der Waldquelle enthält Gran:

Nach Steinmann im Jahre 1828.

Schwefelsaures Natron			4,301
schwefelsaures Kali			1,503
Chlornatrium			1,687
einfach-kohlens. Natron			4,510
„	„	Lithion	0,055
„	„	Strontian 0,004	1,772
„	„	Kalkerde 1,768	
„	„	Talkerde	2,176
„	„	Eisenoxydul mit Spuren von Manganoxydul	0,098
basisch-phosphorsaure Thonerde			0,005
Kieselsäure			0,486
Humusextract			0,005
Summa der fixen Bestandtheile =			16,593 Gran.

Nach Kersten im Jahre 1845.

Schwefelsaures Natron			5,5279
schwefelsaures Kali			1,4947
Chlornatrium			2,1161
einfach-kohlens. Natron			3,6115
„	„	Lithion	0,0052
„	„	Strontian	1,9484
„	„	Kalkerde	
„	„	Talkerde	1,5169
„	„	Eisenoxydul	0,1348
kohlensaures Manganoxydul			0,0259
basisch-phosphorsaure Thonerde			0,0115
Kieselsäure			0,5069
Summa der fixen Bestandtheile =			16,8098 Gran.

Da die Mineralwässeranalysen von Steinmann grosses Vertrauen verdienen, aber auch der Verfasser der so eben beschriebenen Analyse der Waldquelle die individuelle Ueberzeugung hat, sie gewissenhaft ausgeführt zu haben, so dürfte durch die Untersuchung des Waldbrunnens durch Steinmann, so wie durch die eben mitgetheilte, die Zusammensetzung dieser Mineral-

quelle — wie sie in den Jahren 1828 und 1845 war — richtig und wahr bestimmt worden sein. Beide Analysen möchten dem zufolge, nach meinem Dafürhalten, einen Beitrag zur Beantwortung der interessanten Frage liefern: ob die qualitative und quantitative Mischung der Mineralwässer in verschiedenen Zeitperioden constant sei, oder ob die Mineralwässer in letzteren Schwankungen und Veränderlichkeiten zeigen.

Schon ein Blick auf die Analysen der Waldquelle von den Jahren 1828 und 1845 zeigt, dass Steinmann und der Verfasser ein und dasselbe Mineralwasser untersuchten, dass beide dieselben Substanzen in qualitativer Beziehung darin fanden, allein auch, dass die quantitative Mischung der fixen Bestandtheile des Wassers im Jahre 1828 eine andere, als im Herbste 1845 war. Diese Differenzen in der quantitativen Zusammensetzung des Waldbrunnens vom Jahre 1828 und 1845 dürften wahrscheinlich für den Brunnenarzt von sehr geringfügigem Interesse sein, aber sie sind immer gross genug und wichtig für denjenigen, welcher durch constatirte Thatsachen auf *experimentalem Wege* sich vollständig zu überzeugen beabsichtigt: ob die von Berzelius, Liebig, Bischoff, Struve und Bauer angestellten Beobachtungen hinsichtlich der Veränderlichkeit der Mischung der Mineralwässer sich nicht blos etwa auf einzelne Fälle erstrecken, sondern *in grösserer Allgemeinheit* stattfinden.

Unter den Substanzen, welche man bisher in den Mineralwässern angetroffen hat, scheinen es insbesondere die in Wasser *leicht auflöslichen Salze* zu sein, welche vorzugsweise in diesen wechseln und in ihren relativen Mengenverhältnissen variiren. Ein solches Verhalten zeigen verschiedene salinische Wässer, z. B. die Salzsoolen, die zu verschiedenen Zeiten verschiedene Gehalte an Kochsalz, Glaubersalz und salzsauren Erden besitzen, ja öfters ihren Salzgehalt ganz verlieren. Eben so sind es bei den alkalisch-salinischen Wässern die darin enthaltenen *auflöslichen Salze*, in deren Mengenverhältnissen in verschiedenen Zeiten Schwankungen stattfinden, während die darin in der freien Kohlensäure aufgelösten Verbindungen minderen Veränderlichkeiten, in Beziehung auf das Qualitative und Quantitative ihrer Bestandtheile, unterworfen sind. — Unter den auflöslichen Salzen dieser Classe von Mineralwässern sind es besonders wied-

Kochsalz und Glaubersalz, die darin zu verschiedenen Zeitepochen in veränderlicher Menge angetroffen werden. Auf diese Salze dürfte das kohlensaure Natron folgen.

Diese Beobachtungen und Erscheinungen unterstützen die Theorie über die Bildung der Mineralwässer durch Auflösungs- und Auslaugungsprocesse im hohen Grade, zudem auch noch der Umstand, dass bekanntlich viele Mineralquellen nach anhaltender trockner Witterung schwächer, nach anhaltender nasser Witterung reichlicher fliessen, in welchen Fällen ihr procentaler Salzgehalt ebenfalls Veränderungen unterworfen ist.

X.
Chemische Mittheilungen
von
C. F. Schönbein.

1. *Einige Bemerkungen über die Sesquioxyde.*

Die Zahl der Metalle, welche Oxyde nach der Formel $R_2 O_3$ bilden, ist nicht ganz klein; von den Metallen, welche in diesem Falle sind, mit Ausnahme des Aluminiums, kennen wir aber auch noch andere Oxydationsstufen, namentlich die von RO und nicht selten auch die von RO_2. Das Eisen liefert ein Beispiel der ersten, das Zinn, Blei und Mangan eins der zweiten Art. Manche Sesquioxyde werden indessen von den Chemikern nicht als ursprüngliche, sondern als abgeleitete angesehen. So betrachtet man z. B. $Mn_2 O_3$ als $Mn O + Mn O_2$, $Pb_2 O_3$ als $PbO + PbO_2$ und selbst $Sn_2 On_3$ als $SO + SnO_2$. In der Regel gelten die Sesquioxyde solcher Metalle als secundäre, von welchen die Oxydationsstufen RO und RO_2 bekannt sind. Das Aluminiumoxyd und Eisenoxyd sieht man als primitive Oxydationsstufen an, weil man vom Eisen noch kein Oxyd $Fe O_2$, vom Aluminium weder AlO noch AlO_2 kennt. Eben so wird das Chromoxyd für ein ursprüngliches Sesquioxyd erklärt, weil ein CrO unbekannt ist. Eine andere Rücksicht, von welcher sich die Chemiker bei ihrem Urtheil über den ursprünglichen oder abgeleiteten Charakter eines Sesquioxyds leiten lassen, ist dessen Verhalten zu den Säuren. Bildet ein

Sesquioxyd Salze, so gilt es in der Regel für ein primitives, indessen giebt es doch Fälle, wo man dieses Kriterium nicht völlig entscheiden lässt; denn das Manganoxyd bildet, wenn ich mich nicht irre, mit einigen Säuren salzartige Verbindungen, und doch lassen Manche dasselbe nicht als eigenthümliche Oxydationsstufe gelten.

Da das Gesetz der Multipla nach ganzen Zahlen das einfachste und auch das vorherrschende bei binären Verbindungen, namentlich auch bei den verschiedenen Oxydationsstufen des gleichen Metalles ist, so müssen hiervon abweichende Zusammensetzungsverhältnisse etwas auffallend erscheinen und der Vermuthung Raum geben: es möchten dieselben nur scheinbare Ausnahmen von der Regel, in der Wirklichkeit aber Bestätigungen derselben sein.

Wenn ein Metall die Oxyde RO und RO_2 bildet und es Thatsache ist, dass verschiedene Oxydationsstufen des gleichen Radicals wieder mannigfaltige Verbindungen unter einander eingehen können, so ist es ganz natürlich, die Oxyde eines solchen Metalles, deren Zusammensetzung von dem Gesetz der Multipla nach ganzen Zahlen abweicht, als Verbindungen von RO mit RO_2 zu betrachten. Das Mangan hat die zwei primitiven Oxyde MnO und MnO_2, man kennt aber auch von diesem Metalle $Mn_3 O_4$, $Mn_2 O_3$, $Mn_4 O_7$; wir sehen die drei letztern indessen als $2 MnO + MnO_2$, $MnO + MnO_2$ und $MnO + 3 MnO_2$ an. So giebt es PbO und PbO_2, aber auch $Pb_3 O_4$ und $Pb_2 O_3$ und letztere gelten als $2 PbO + PbO_2$ und $PbO + PbO_2$.

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass sich in der Regel ein Sesquioxyd leicht bildet, falls das Oxyd RO zum Oxyd RO_2 eine grosse Verwandtschaft hat. Jeder Chemiker weiss, dass z. B. das Manganoxydulhydrat an der Luft in das Sesquioxyd dieses Metalles übergeht. Das Verhalten des genannten Oxyduls gegen atmosphärische Luft zeigt die schlagendste Aehnlichkeit mit demjenigen des Eisenoxydulhydrats; beide verwandeln sich in der Luft in Sesquioxyde. Die rasche Oxydation des ersteren Oxyduls muss man sich wohl aus der grossen Verwandtschaft erklären, welche MnO zu MnO_2 hat, also dadurch, dass man annimmt, von je zwei Atomen des Oxyduls werde das eine durch das andere bestimmt, noch ein Atom Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, um die Verbindung $MnO + MnO_2$ zu erzeugen.

Dass die rasche Oxydation des Eisenoxydulhydrats von einer ähnlichen Ursache bestimmt werde, liegt nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit. Nehmen wir an, Fe_2O_3 sei $FeO + FeO_2$, wie Mn_2O_3 für $MnO + MnO_2$ gilt, so läge der Grund der raschen Verwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd in dem grossen Bestreben von FeO, mit FeO_2 zu einer innigen Verbindung zusammenzutreten. Nun ist freilich FeO_2 noch nicht bekannt und verhält sich das Eisenoxyd als Salzbasis. Diese Gründe scheinen mir indessen nicht von der Art zu sein, um mit der vorhin geäusserten Ansicht im Widerspruche zu stehen.

Bekanntlich nehmen die Chemiker eine Eisensäure an, von der sie behaupten, dass dieselbe nach der Formel FeO_3 zusammengesetzt sei, jedoch nicht ohne Salzbasis zu bestehen vermöge. Man spricht deshalb von eisensauren Salzen und nimmt namentlich auch die Existenz von eisensaurem Baryt $= FeO_3 + BaO$ an.

Ich habe vor einiger Zeit wahrscheinlich zu machen gesucht, dass es weder eine Mangansäure noch mangansaure Salze gebe, und dass dasjenige, was für $MnO_3 + BaO$ ausgegeben wird, wohl besser als $MnO_2 + BaO_2$ betrachtet werde. Dieselben Gründe, welche mich zu einer solchen Ansicht geführt haben, bestimmen mich auch, an der Existenz der Eisensäure und ihrer angeblichen Salze zu zweifeln und das, was man z. B. eisensauren Baryt nennt, für $Fe O_2 + Ba O_2$ anzusehen. Dass $Fe O_2$ bis jetzt nicht für sich hat dargestellt werden können, dürfte einerseits in dem Umstand seinen Grund haben, dass das zweite Aequivalent Sauerstoff dieses Oxyds wie in andern Superoxyden etwas locker gebunden ist, vorzugsweise jedoch davon herrühren, dass das Eisensuperoxyd zu dem Eisenoxydul eine sehr grosse Verwandtschaft hat und beide Oxyde, zu gleichen Atomen untereinander verbunden, ein äusserst beständiges Doppeloxyd, d. h. ein Sesquioxyd bilden.

Denken wir uns aus einem sogenannten eisensauren Salze zwei Atome FeO_2 ausgeschieden, so würde meiner Hypothese zufolge eins dieser Atome aus dem andern ein Atom Sauerstoff austreiben, um $FeO + FeO_2$ zu bilden, und es wäre somit die Bildungsweise eines Atoms Eisenoxyd aus zwei Atomen Eisensuperoxyd das Gegenstück zur Bildungsweise des gleichen Sesquioxyds aus zwei Atomen Eisenoxydul und einem Atom atmosphärischem Sauerstoff. In dem einen Falle würde ein Atom Sauer-

stoff aus einem Atom FeO_2 frei, in dem andern wäre durch ein Atom FeO ein Atom freier Sauerstoff gebunden und es fänden beide Wirkungen: Desoxydation von FeO_2 und Oxydation von FeO statt in Folge des Bestrebens von FeO_2, mit FeO, und von FeO, mit FeO_2 zu einer sehr stabilen Verbindung zusammenzutreten.

Die Fähigkeit des Eisenoxyds, mit Säuren Salze zu bilden, könnte wohl selbst mit den heutigen chemischen Hypothesen in Einklang gebracht werden; nach meinem Dafürhalten liegen aber Gründe vor, die uns bestimmen dürften, unsere jetzigen Ansichten über die Natur der Salze wesentlich zu verändern. Einstweilen will ich über diesen Punct hier nur so viel bemerken, dass z. B. dasjenige, was wir mit der Formel $FeO + SO_3$ bezeichnen, auch $FeO_2 + SO_2$ und $Fe_2O_3 + SO_3 = 2\,FeO_2 + SO_2$ sein könnte. Wenn nun das Eisenoxyd so zusammengesetzt sein sollte wie das Sesquioxyd des Mangans, so könnte es auch sein, dass das Chromoxyd eine ähnliche Constitution hätte. Man kennt eine Chromverbindung $= CrO_2$, betrachtet dieselbe aber als secundär $= Cr_2O_3 + CrO_3$. Nehmen wir aber auch CrO_2 für eine primitive Oxydationsstufe des Chroms, so fehlt dennoch die von CrO, welche für das Eisen existirt. Wird die Affinität von CrO zu CrO_2 ausserordentlich gross angenommen, so lässt sich begreifen, weshalb man das CrO noch nicht im isolirten Zustande kennt. Ist es doch schon äusserst schwer, wo nicht gar unmöglich, FeO in chemisch reinem Zustande darzustellen, welche Schwierigkeit oder Unmöglichkeit einfach von der grossen Verwandtschaft des Oxyduls zum Sauerstoff oder, nach unserer Ansicht, zu der höhern Oxydationsstufe FeO_2 herrührt.

Ist die Verwandtschaft von CrO zu CrO_2 weit grösser als die von FeO zu FeO_2, so muss auch CrO noch viel schwieriger als FeO darstellbar sein. Dass CrO_2 durch längeres Behandeln mit Wasser in Chromoxyd und Chromsäure zerfällt, spricht eben so gut für meine Ansicht als für diejenige, nach welcher $CrO_2 = Cr_2O_3 + CrO_3$ ist. $3\,CrO_2 = (CrO + CrO_2) + (CrO_2 + O)$. Die Chromsäure selbst betreffend, welche ich als $CrO_2 + O$ ansehe, werde ich meine Ansichten an einem andern Orte umständlicher entwickeln.

Die vorhin gemachten Bemerkungen finden auch ihre Anwen-

dung auf das Sesquioxyd des Aluminiums, von welchem Metalle weder $Al O$ noch $Al O_2$ bekannt ist. Die grosse Verwandtschaft des einen dieser Oxyde zum andern müsste nach den bisher entwickelten Ansichten als die Ursache betrachtet werden, weshalb bis jetzt nur das Doppeloxyd $Al O + Al O_2$, nicht aber die nähern Bestandtheile dieser Verbindung haben dargestellt werden können.

Aus der im Voranstehenden auseinandergesetzten Hypothese würde nun folgen, dass es gar keine Sequioxyde als primitive Oxydationsstufen gäbe, dass die Regel, nach welcher die Metalle mit dem Sauerstoff zu Oxyden sich vereinigen, durch die Formeln RO und RO_2 ausgedrückt ist, und dass somit alle Oxyde eines Metalles zwischen RO und RO_2 liegend als secundäre Verbindungen dieser beiden Normaloxyde angesehen werden müssten. Ich will auf die mitgetheilten Ansichten noch keinen besondern Werth legen, halte aber dafür, dass sie der Beachtung nicht ganz unwerth sind, ob ich gleich gern anerkenne, dass sie sich mit den jetzt geltenden Hypothesen nicht gut vertragen.

2. *Ueber den Einfluss des Lichtes, der Wärme und des volta'schen Stromes auf das erste Salpetersäurehydrat.*

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass das erste Hydrat der Salpetersäure vom Sonnenlicht ausserordentlich leicht zersetzt wird und hierbei theilweise in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt. Nach meinen Beobachtungen findet diese Zerlegung schon bei niedrigen Temperaturen statt und bleibt selbst zerstreutes Licht nicht ohne alle Wirkung auf das erwähnte Säurehydrat.

Was die Ursache der Zersetzung betrifft, welche die Salpetersäure unter den angeführten Umständen erleidet, so ist dieselbe nach meinem Dafürhalten gedoppelter Art. Einmal wirkt das Licht auf eine uns noch unbekannte Weise auf das nach meiner Ansicht in der Säure enthaltene HO_2 zersetzend ein, so dass $NO_4 + HO_2$ in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Diese Zersetzungsursache wirkt aber so schwach, dass sie für sich allein keine merkliche Veränderung im Hydrat veranlassen würde. Das erste Salpetersäurehydrat zieht bekanntlich mit ziemlich grosser Begierde noch weiteres Wasser an, und wie es scheint, ist jenes von diesem gesättigt, wenn ein Atom des besagten Hydrats

noch vier Atome Wasser aufgenommen hat. Diese Affinität der möglichst wasserfreien Salpetersäure zum Wasser scheint mir die zweite und zwar hauptsächlichste Ursache der Zersetzung zu sein, welche das erste Salpetersäurehydrat unter dem Einflusse des Lichtes erleidet. Ein Theil dieses sogenannten Hydrats sucht sich mit dem Wasser des Aq + O oder HO_2, enthalten in einem andern Theile der Säure, chemisch zu verbinden, und diese Affinität, vereint mit dem schwach zersetzenden Einfluss, den das Licht auf HO_2 ausübt, bewerkstelligt die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, in deren Folge der erste Theil des Säurehydrats wasserhaltiger und aus dem andern Säuretheil Untersalpetersäure und Sauerstoff frei wird. Diese Zersetzung wird so lange fortdauern, bis ein Theil der Salpetersäure mit Wasser vollkommen gesättigt ist. Setzt man fünffach gewässerte Salpetersäure auch noch so lange der Einwirkung des intensivesten Sonnenlichtes aus, so bleibt diese Flüssigkeit volkommen wasserhell, während das erste, zweite, dritte und vierte Hydrat der Salpetersäure unter diesen Umständen mehr oder weniger stark gelb werden. Diese Thatsache scheint zu beweisen, dass wirklich die Affinität der concentrirten Salpetersäure zum Wasser wesentlich zu der unter den erwähnten Umständen stattfindenden Zersetzung beiträgt. Betrachten wir gemäss der heutigen Theorie das erste Salpetersäurehydrat als $NO_5 + HO$, so müssen wir annehmen, dass ein Theil des ersten Hydrats sich mit dem Wasser eines andern Theiles der gleichen Säure verbinde und dieser entwässerte Theil in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfalle.

Die einfach gewässerte Salpetersäure wird schon bei mässiger Erwärmung theilweise in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerlegt, und meiner Ansicht nach spielt bei dieser Zersetzung nicht nur die Wärme, die ebenfalls das HO_2 zu zerlegen strebt, sondern auch wieder die Affinität der concentrirten Säure zum Wasser eine Hauptrolle; denn wie das Licht die fünffach gewässerte, d. h. mit Wasser gänzlich gesättigte Säure nicht mehr zerlegt, so ist diess auch mit der Wärme der Fall.

Wird der Dampf des ersten Hydrats einer hohen Temperatur ausgesetzt, so zerfällt derselbe gänzlich in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser, weil in diesem Falle die Wärme allein hinreicht, das HO_2 der Salpetersäure zu zersetzen.

Lässt man den Strom einer Säule durch das erste Hydrat der Salpetersäure gehen, so entwickelt sich bekanntlich an der positiven Elektrode Sauerstoffgas, während an der negativen Elektrode keine Gasentbindung stattfindet, wohl aber daselbst Untersalpetersäure auftritt. Nach der Annahme vieler Elektrochemiker ist diese Untersalpetersäure ein secundäres Educt, entsprungen aus Salpetersäure, die man durch den an der negativen Elektrode ausgeschiedenen Wasserstoff reducirt werden lässt. Das Auftreten der Untersalpetersäure könnte freilich auch noch auf eine andere Weise erklärt werden, wonach diese Säure unmittelbar aus der Salpetersäure durch den Strom ausgeschieden würde. Nehmen wir aber die heutige Ansicht als richtig an, so hätten wir die Ausscheidung der Untersalpetersäure dem Umstande beizumessen, dass das erste Salpetersäurehydrat, durch sein Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden, den elektrolytisch entbundenen Wasserstoff bestimmte, mit einem Theil des Sauerstoffes eines Theiles von Salpetersäure sich zu vereinigen. Falls die mit der negativen Elektrode in Berührung stehende Säure mit Wasser gesättigt ist, tritt keine Untersalpetersäure auf und entbindet sich Wasserstoffgas. Wie also das Licht und die Wärme mit Wasser gesättigte Salpetersäure nicht merklich mehr zersetzt, so auch der volta'sche Strom.

3. *Ueber das Verhalten der Untersalpetersäure zur schwefligen Säure, dem Eisenvitriol und Zinnchlorür.*

Mischt man in der Kälte nach und nach einen Theil Untersalpetersäure mit etwa zwölf Theilen Wasser zusammen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, von der angenommen wird, dass sie vorzugsweise Salpetersäure enthalte, in welcher man aber auch noch einige Untersalpetersäure oder salpetrige Säure vorhanden sein lässt. Ich habe an einem andern Orte einige Gründe angegeben, welche mich an der Anwesenheit dieser Säuren in dem erwähnten Gemische zweifeln lassen. Enthält das fragliche Gemisch salpetrige oder Untersalpetersäure, so sollte man glauben, dass, wenn demselben neue Antheile dieser Säure zugefügt werden, dieselben keine weitere Zersetzung erleiden und unverändert mit der Flüssigkeit sich mischen würden; denn warum sollte das Wasser unseres Gemisches zersetzend auf neu zugefügte Säure wirken und auf die gleiche ihm beigemengte Säure keinen Einfluss aus-

üben? Wird aber unserm Gemische Untersalpetersäure zugesetzt, so findet eine Zersetzung der letztern statt, die eben so lebhaft ist, als hätte man die Säure in blosses Wasser gegossen.

Meiner Ansicht nach enthält das oben erwähnte Gemisch ausser dem sogenannten Salpetersäurehydrat auch noch eine Verbindung von Stickoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd und ist diese Verbindung die Ursache der so ausgezeichnet oxydirenden Wirkungen des fraglichen Gemisches, z. B. der Fähigkeit desselben, Jodkalium zu zerlegen, das gelbe Blutlaugensalz in rothes überzuführen, den Schwefelwasserstoff zu zersetzen u. s. w., welche Wirkungen die reine und stark mit Wasser verdünnte Salpetersäure nicht hervorbringt.

Von der Ansicht ausgehend, das Schwefelsäurehydrat sei $SO_2 + HO_2$ und unser Gemisch enthalte ausser der Salpetersäure auch Stickwasserstoffsuperoxyd, vermuthete ich, dass wässrige schweflige Säure, mit dem Gemische zusammengebracht, sich sofort in Schwefelsäurehydrat umändern und die Entbindung von Stickoxydgas veranlassen werde. Dem ist nun auch so. Füllt man eine Glasröhre zum Theil mit wässriger schwefliger Säure, zum Theil mit unserem Gemische an und setzt man den offenen Theil besagter Röhre unter Wasser, so tritt bei der Vermengung beider Flüssigkeiten eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung ein. Die in den obern Theil der Röhre tretende Luft ist farblos, färbt sich beim Zutritt der Luft braunroth, verhält sich mit einem Wort wie Stickoxydgas.

Fügt man eine hinreichende Menge unseres Gemisches der wässrigen schwefligen Säure bei, so wird diese gänzlich in Schwefelsäure verwandelt und verhält sich das Ganze als ein verdünntes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Dass zwölffach verdünnte, reine Salpetersäure auf wässrige schweflige Säure keinen Einfluss ausübt, d. h. letztere nicht in Schwefelsäure verwandelt, brauche ich kaum ausdrücklich zu bemerken.

Warum das erste Salpetersäurehydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur die schweflige Säure augenblicklich unter Entbindung von NO_4 in Schwefelsäure umwandelt, die stark gewässerte Salpetersäure diess aber nicht thut, weiss ich eben so wenig zu sagen, als die Thatsache zu erklären, dass concentrirte Salpetersäure selbst in der Kälte sofort den Chlorwasserstoff zerlegt, unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Chlor und Untersal-

petersäure, während bei Anwesenheit von viel Wasser diese Reaction nicht stattfindet und wässriges Chlor mit Untersalpetersäure Salzsäure und Salpetersäure erzeugt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wandelt die Eisenoxydulsalze in Oxydsalze um; enthält nun das oft erwähnte, mit Wasser und Untersalpetersäure erhaltene Gemisch Stickwasserstoffsuperoxyd, so steht zu erwarten, dass bei der Vermischung des fraglichen Gemisches mit Eisenvitriollösung Stickoxydgas entbunden und das Oxydulsalz in Oxydsalz verwandelt werde. Vermischt man eine etwas concentrirte und säuerliche Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit unserem Gemisch, so tritt im ersten Augenblick eine Bräunung der Flüssigkeit ein; sofort aber folgt eine lebhafte Entwickelung von Stickoxydgas und wird das Gemisch wieder hell, dabei eine gelbe Färbung annehmend. Dass stark verdünnte, völlig reine Salpetersäure, mit Vitriollösung vermischt, die eben beschriebenen Reactionen nicht veranlasst, ist eine bekannte Thatsache.

Auch das salzsaure Zinnoxydul zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Zinnoxyd. Bringt man mit unserem Gemisch (von Wasser und Untersalpetersäure) eine etwas concentrirte Zinnchlorürlösung zusammen, so tritt eine ziemlich stürmische Gasentwickelung ein. Da das Zinnchlorür das Stickoxyd zu Oxydul reducirt, so steht zu erwarten, dass letzteres unter den erwähnten Umständen zum Vorschein komme. Diess ist auch wirklich der Fall, denn das erhaltene Gas verändert sich, wenn mit Luft oder Sauerstoffgas zusammengebracht, nicht im mindesten und setzt einen in dasselbe gehaltenen glimmenden Span in Flamme. Salpetersäure, eben so wasserhaltig als unser Gemisch, giebt nicht zu der allergeringsten Gasentwickelung Anlass.

Alle angeführten Thatsachen, zusammengenommen mit denjenigen, deren ich neulich in Pogg. Ann. erwähnte, scheinen mir zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, gemäss welcher bei der Einwirkung des Wassers auf Untersalpetersäure ausser der Salpetersäure eine eigenthümliche, eminent oxydirende Verbindung, nämlich ein Stickwasserstoffsuperoxyd entsteht.

4. *Ueber das Verhalten des Phosphors zum Eisenvitriol.*

Bedeckt man den Boden einer lufthaltigen Flasche mit der Lösung von Eisenvitriol (oder Eisenchlorür) und wird in sie ein

Stück Phosphor von reiner Oberfläche gelegt, in der Weise, dass dasselbe etwa zur Hälfte über die Flüssigkeit hervorragt, während das Ganze einer Temperatur von 15—20° ausgesetzt ist, so sieht man bald die besagte Lösung sich trüben und namentlich um den Phosphor herum eine gelbliche Materie sich anhäufen. Nach mehrstündiger Reaction sieht die Flüssigkeit aus wie Wasser, in dem Schwefelmilch suspendirt ist, und kann man durch Filtration eine merkliche Menge des erwähnten gelblichen Körpers sammeln. Nach stattgefundenem Aussüssen und Trocknen hat derselbe das Ansehen von Schwefelmilch; er ist in Wasser unlöslich, geschmacklos und leicht löslich in Salzsäure. Bei höherer Temperatur ändert diese Materie plötzlich ihre Farbe und geht von Gelblich-weiss in Grau über. Nach vorläufig angestellten Prüfungen verhält sich der gelbliche Körper als gewässertes phosphorsaures Eisenoxyd. Dieses Salz wird auch reichlich gebildet, wenn man durch phosphorsäurehaltige Eisenvitriollösung einen Strom stark ozonisirter Luft gehen lässt, oder jenes Gemisch mit dieser Luft schüttelt. Dass unter diesen Umständen das Ozon sofort verschwindet, wird der ausdrücklichen Bemerkung nicht bedürfen. Da das Ozon die Eisenoxydulsalze augenblicklich in Oxydsalze verwandelt, so wird hieraus klar, in welcher Weise das gelbe phosphorsaure Eisenoxyd sich unter den oben erwähnten Umständen bildet. Bei der Berührung des Phosphors mit feuchter Luft entsteht Ozon und Phosphorsäure; ersteres führt das Oxydulsalz in Oxydsalz über, mit welchem letzteren dann die vorhandene Phosphorsäure das erwähnte gelbliche Salz erzeugt. Verhindert man auf irgend eine Weise die Bildung des Ozons, z. B. dadurch, dass man der Luft des Gefässes einigen Aetherdampf, ölbildendes Gas, schweflige Säure u. s. w. beifügt, oder den Phosphor einer niedrigen Temperatur aussetzt, so tritt die beschriebene Reaction nicht ein, bildet sich keine Spur des gelben Salzes. In einer Reihe von Abhandlungen habe ich gezeigt, dass in den meisten Fällen das Ozon auf eine dem Chlor und Brom analoge Weise wirkt. Diess ist nun auch namentlich der Fall in Bezug auf das Verhalten dieser Körper gegen eine phosphorsäurehaltige Eisenvitriollösung. Schüttelt man letzteres Gemisch mit chlor- oder bromhaltiger Luft, so trübt sich dasselbe rasch und scheidet sich aus ihm das gelbliche phosphorsaure Eisenoxyd ab. Auch bildet sich dieses Salz, wenn man eine Chloratmosphäre gleichzeitig auf Phosphor

und Eisenvitriollösung einwirken lässt. Im vorliegenden Falle ahmt also das Ozon das Chlor vollkommen nach. Ob das erwähnte gelbliche Salz zu den schon bekannten Eisenoxydphosphaten gehöre, weiss ich nicht zu sagen; vielleicht wendet demselben Herr Rammelsberg, dem die Chemie der Salze so schöne Bereicherungen verdankt, seine Aufmerksamkeit zu.

Basel, im Mai 1846.

XI.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(7. Fortsetzung.)

28) *Ueber Ilmenium, ein neues Metall, auch über Titan, Tantal und Niobium, so wie über Aeschynit, Ytteroilmenit und Columbit.*

In Sibirien finden sich drei verschiedene Mineralien, von denen man glaubt, dass sie Tantalsäure enthalten. Diese Mineralien sind Pyrochlor, Aeschynit und Ytterotantalit. Kürzlich haben wir, Dr. Auerbach und ich, noch ein viertes sibirisches Mineral gefunden, welches zu dieser Gruppe gehört, nämlich Columbit. H. Rose's wichtige Entdeckung des Niobiums machte eine Revision der Analysen jener Mineralien nöthig, um nachzusehen, ob dieses neue, im Columbit von Baiern entdeckte Metall nicht auch in jenen sibirischen Mineralien vorkomme. Bei dieser Revision fand sich, dass der Aeschynit keine Tantalsäure, sondern Niobsäure enthalte. Im sibirischen Ytterotantalit ist ebenfalls keine Tantalsäure, sondern die Säure eines neuen Metalles, welches grosse Aehnlichkeit mit Tantal hat, enthalten. Ich habe dieses Metall nach dem berühmten Gebirge, in dessen Nähe jenes Mineral vorkommt, dem Ilmengebirge bei Miask, *Ilmenium* genannt. — Im sibirischen Pyrochlor und Columbit sind Gemenge von Niobsäure, Tantalsäure (?) und Ilmensäure enthalten, zu deren Scheidung uns bis jetzt noch die Mittel fehlen, weshalb die

Analysen dieser Mineralien vor der Hand noch unvollendet bleiben müssen.

Ehe ich zur Beschreibung des Ilmeniums übergehe, werde ich zu einer schärfern Feststellung seiner Eigenthümlichkeiten einige Bemerkungen über Titan, Tantal und Niobium vorausschicken.

I. *Bemerkungen über Titan.*

Die Eigenschaften der Niobsäure sind denen der Titansäure so ähnlich, dass dadurch schon mehrere Chemiker irregeleitet wurden, indem sie Niobsäure für Titansäure hielten. Es ist daher nöthig, den Unterschied beider Substanzen scharf festzustellen. Als besonders charakteristisch für das Titan halte ich folgende Kennzeichen:

1) Das Verhalten des schwefelsauren Titanoxyd-Kali's gegen warmes Wasser;
2) die Unlöslichkeit der Titansäure in Natronhydrat;
3) die Färbung, welche eine Auflösung von salzsaurem Titanoxyd durch Zink erleidet;
4) die Beschaffenheit des Titanchlorids, und
5) die Quantität von Kohlensäure, welche Titansäure beim Glühen mit überschüssigem kohlensaurem Natron austreibt.

1) *Schwefelsaures Titanoxyd-Kali.*

Titansäure schmilzt in der Glühhitze mit ihrer sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali zu einer dunkelgelben klaren Masse. Diese löst sich in wenig kochendem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten trübe von einer weissen Ausscheidung wird. Zusatz von kaltem Wasser vermehrt die Trübung. Beim Erwärmen klärt sich aber die Flüssigkeit wieder vollständig auf und man erhält dabei *eine ganz klare Lösung.* Titansäure und viele titansaure Mineralien können auf diese Weise, wie schon H. Rose angegeben hat, leicht in Auflösung gebracht werden. Ich habe neuerdings diese Methode angewandt, um verschiedene titansaure Mineralien auf einen Gehalt an tantalähnlichen Substanzen zu prüfen, und erwähne hier nur beiläufig, dass ich mit *Rutil*, *Ilmenit*, *Perowskit* und *Polymignit* ganz klare Lösungen erhielt. Alle diese Mineralien enthalten also keine Spur Tantalsäure, Niobsäure oder Ilmensäure.

Die in viele Lehrbücher übergegangene Bemerkung Wöhler's, dass beim Lösen von schwefelsaurem Titanoxyd-Kali in Wasser basisch-schwefelsaure Titansäure als ein weisser Niederschlag abgeschieden werde, kann sich also nur auf eine *kalt* bereitete Lösung beziehen.

Es ist also ein sehr charakteristisches Kennzeichen der Titansäure, dass sie nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali mit warmem Wasser eine klare Lösung giebt; dieses Verhalten giebt zugleich das beste Mittel an die Hand, Titansäure von Niobsäure, Ilmensäure und Tantalsäure zu trennen, welche letztere Substanzen beim Lösen der mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Gemenge in warmem Wasser ungelöst bleiben.

Merkwürdig verschieden verhält sich aber das schwefelsaure Titanoxyd unter andern Umständen. Wenn man nämlich Titansäure in überschüssiger Schwefelsäure löst und die freie Säure abdunstet, so löst sich die zurückbleibende schwefelsaure Titansäure in wenig Wasser zu einer klaren Lösung. Wenn man diese Lösung verdünnt und hierauf kocht, so scheidet sich die Titansäure in Verbindung mit wenig Schwefelsäure als ein weisser flockiger Niederschlag ab.

Einen ähnlichen Niederschlag erhält man, wenn man eine Auflösung von saurer salzsaurer Titansäure mit neutralem schwefelsaurem Kali versetzt und kocht.

Dieses verschiedene Verhalten ist in sofern wichtig, als darauf eine Methode beruht, die Titansäure von Zirkonerde zu trennen. Es wird hier der Ort sein, von dieser schwierigen Aufgabe zu reden.

Man bereitete ein Gemenge aus gleichen Theilen Titansäure und Zirkonerde, schmolz dasselbe mit seiner sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali und löste die zuvor klar geflossene Verbindung in warmem Wasser. Es entstand hierbei eine ganz klare Lösung. Man fällte dieselbe durch überschüssiges Ammoniak, löste den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und kochte die verdünnte Lösung mit überschüssigen Krystallen von einfach-schwefelsaurem Kali. Hierbei wurde alle Titansäure und $\frac{2}{3}$ der Zirkonerde als basisch-schwefelsaure Verbindungen niedergeschlagen. Das letzte Drittel der Zirkonerde war aber gelöst geblieben, weil salzsaure Zirkonerde nur *unvollständig* durch

Kochen mit überschüssigem schwefelsaurem Kali gefällt wird. Man schlug sie durch Ammoniak nieder.

Der Niederschlag, den das schwefelsaure Kali bewirkt hatte, wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdünnt, neutralisirt und gekocht. Hierbei schied sich das Titanoxyd als basisch-schwefelsaures Titanoxyd ab. In der Lösung blieb der Rest der Zirkonerde, die jedoch noch etwas Titanoxyd enthielt, woraus folgt, dass auch die gefällte Titansäure etwas Zirkonerde mit niedergerissen hatte. Bei quantitativen Bestimmungen beider Substanzen kommt diess aber nicht in Betracht, da sich die gegenseitigen Verunreinigungen compensiren und man daher das Gewicht beider Substanzen bekommt, welches ihnen im reinen Zustande zukommt.

2) *Titansaures Natron.*

Titansäure mit überschüssigem kohlensaurem Natron innig gemengt und einer starken Glühhitze ausgesetzt, kommen leicht in Fluss. Beim Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer Masse mit krystallinischem Bruch. Hundert Theile Titansäure treiben hierbei nach Rose's Versuchen 46,186 bis 50,96 Theile Kohlensäure aus. Es entsteht also hierbei $\dot{N}a\ \ddot{T}i$. In diesem Falle müssen übrigens hundert Theile Titansäure 55,0 Theile Kohlensäure austreiben; ein geringer Theil der Titansäure scheint also gewöhnlich unverbunden zu bleiben. Diese grosse Menge Kohlensäure, welche die Titansäure auszutreiben vermag, unterscheidet sie wesentlich von den tantalähnlichen Substanzen, die höchstens 29 Proc. Kohlensäure austreiben.

Wenn man das, wie vorstehend erwähnt, bereitete titansaure Natron zerreibt und mit Wasser auskocht, so wird es zerlegt. Es bildet sich saures titansaures Natron, welches sich als ein weisses Pulver abscheidet, und Natronhydrat. Wenn man die Masse filtrirt, so erhält man anfänglich eine klare Flüssigkeit, die blos Natronhydrat und das überschüssige kohlensaure Natron, aber keine Spur von Titansäure enthält. Bei fortgesetztem Auswaschen geht aber das saure titansaure Natron als eine milchige Flüssigkeit durch's Filter.

Das Natronhydrat löst also keine Spur Titansäure auf. Hierdurch unterscheidet sich die Titansäure ebenfalls sehr wesentlich von den tantalähnlichen Substanzen, die alle beim Glühen mit

kohlensaurem Natron Verbindungen geben, die durch Wasser in saure unlösliche und in basische lösliche Verbindungen zerlegt werden.

3) *Salzsaures Titanoxyd und Zink.*

Wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure einen Streifen Zinkblech stellt, so nimmt die Flüssigkeit nach und nach eine schöne Amethystfarbe an, die nach längerer Einwirkung des Zinks so dunkel wird, dass jene schwarz zu sein scheint. Unter den tantalähnlichen Stoffen zeigt nur Niobsäure ein ähnliches Verhalten. Eine Auflösung von Niobsäure in Salzsäure wird aber durch Zink zuerst *rein blau* und nach längerer Einwirkung *braun* gefärbt.

4) *Titanchlorid.*

Titanchlorid bildet eine wasserhelle Flüssigkeit. Die Chloride der tantalähnlichen Stoffe erscheinen aber alle als compacte Massen, oder als krystallinische Sublimate.

II. *Ueber Tantal und einige seiner Verbindungen.*

Ich habe nachstehende Versuche in der Absicht angestellt, um die Eigenschaften der ächten Tantalsäure kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke habe ich sie aus Tantalit von Kimito in Finnland nach der Methode von Berzelius dargestellt.

Die so bereitete Tantalsäure hatte alle Eigenschaften, die Berzelius und Gmelin in den frühern Ausgaben ihrer Lehr- und Handbücher angeben. Nur in die letzten Ausgaben dieser Werke haben sich einige Angaben Wöhler's über Eigenschaften der Tantalsäure eingeschlichen, die ihr nicht zukommen, sondern andern Körpern angehören, die bisher mit Tantalsäure verwechselt wurden. Namentlich gilt diess von der Angabe, dass die Tantalsäure in der Glühhitze gelb und durch Einwirkung von Zink blau gefärbt werden solle.

Auch in Betreff der Proportionen von Radical- und Sauerstoff in der Tantalsäure sind die Angaben abweichend. Berzelius betrachtet die Tantalsäure bekanntlich nach der Formel $\dddot{R}$ zusammengesetzt. H. Rose ist dagegen der Ansicht, dass sie nach der Formel $\ddot{R}$ zusammengesetzt sei. Ich habe mich Rose's Ansicht angeschlossen. Das häufige Ersetztwerden der tantalähnlichen Stoffe durch Titansäure, Zinnsäure und Wolframoxyd, so wie die

Gleichheit der Formen von Columbit und Wolfram, bilden eine Reihe von Thatsachen, die nicht anders erklärt werden können, als dadurch, dass auch Tantalsäure, Ilmensäure und Niobsäure zusammengesetzt seien wie Titansäure, Zinnsäure und Wolframoxyd, und dass der Wolfram nicht Wolframsäure, sondern, wie schon Graf Schaffgotsch nachgewiesen hat, Wolframoxyd enthalte. Mit dieser Ansicht stimmt auch die Quantität von Kohlensäure überein, welche Tantalsäure in der Glühhitze aus einfach-kohlensaurem Natron austreibt.

Da beim Glühen von einbasischen Säuren mit kohlensaurem Natron gewöhnlich neutrale Salze aus gleichen Atomen Säure und Basis entstehen, so verhält sich der Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure zu dem Sauerstoffe der austreibenden Säure gewöhnlich wie die Sauerstoff-Atome in 1 Atom Kohlensäure zu den Sauerstoff-Atomen in 1 Atom der angewandten Säure. Beim starken Glühen eines Gemenges aus gleichen Theilen Tantalsäure und trocknem einfach-kohlensaurem Natron erhielt man in zwei Versuchen auf hundert Theile Tantalsäure:

a. 15,00 Kohlensäure,
b. 14,95 „

im Mittel also 14,975 Theile Kohlensäure. Diese enthalten 10,891 Sauerstoff. In hundert Theilen Tantalsäure sind aber nach Berzelius enthalten 11,513 Sauerstoff. Die Sauerstoff-Atome in 1 Atom beider Säuren verhalten sich also wie 2,000 : 2,114 oder wie 2 : 2. Die Tantalsäure enthält also 2 Atome Sauerstoff; das Atomgewicht des Tantals muss also von 1148,36 auf 1531,15 erhöht werden.

Tantalsäure.

Darstellung: Durch starkes Glühen der schwefelsauren Tantalsäure. Weisse Stücke mit erdigem Bruch, bei gelindem Drucke zu einem zarten Pulver zerfallend. Unschmelzbar, feuerbeständig, geruch- und geschmacklos. Spec. Gewicht nach Eckeberg 6,50; nach meinen Versuchen 6,78.

Nach Wöhler soll die Tantalsäure bei jedesmaligem Glühen citronengelb werden. Auch Rose sagt, dass die Tantalsäure während des Glühens ihre Farbe etwas verändere und *höchst unbedeutend gelblich* werde.

Die Tantalsäure, die ich unter Händen hatte und die, wie

erwähnt, aus Tantalit von Kimito dargestellt war, veränderte ihre Farbe während des Glühens nicht im Geringsten. Gelbe Färbung der Tantalsäure während des Glühens dürfte daher auf eine fremdartige Beimischung deuten.

Zusammensetzung:

		Berechnet.	Berzelius.
Ta	= 1531,15	88,447	88,487
2 O	= 200,00	11,553	11,513
$\ddot{T}a$	= 1731,15	100,000	100,000.

Tantalsäurehydrat.

Darstellung: Durch Fällen einer Lösung von tantalsaurem Kali oder Natron mit Salzsäure. Weisser voluminöser durchscheinender Niederschlag. Lakmus röthend.

Zusammensetzung:

		Berechnet.	Berzelius.
$\ddot{T}a$	= 1731,15	88,56	88,83
2 $\dot{H}$	= 224,96	11,44	11,17
$\ddot{T}a + 2\dot{H}$	= 1956,11	100,00	100,00.

Schwefel-Tantal.

Darstellung: Durch Leiten von Dämpfen von Schwefelalkohol über weissglühende Tantalsäure. Graue, feinkörnige, graphitähnliche Masse.

		Berechnet.	Berzelius.
Ta	= 1531,15	79,225	79,40
2 S	= 401,50	20,775	20,60
	1932,65	100,000	100,00.

Schwefelsaure Tantalsäure.

a) *Saure schwefelsaure Tantalsäure.*

Tantalsäurehydrat und basisch-schwefelsaure Tantalsäure lösen sich in geringer Menge in concentrirter Schwefelsäure. Wasser schlägt aus dieser Lösung weisse Flocken von b) nieder.

b) $\frac{2}{3}$ *schwefelsaure Tantalsäure.*

Durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit ihrer sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen der zuvor

klar geschmolzenen Verbindung und Trocknen bei 80° R. Weisse Stücke mit erdigem Bruch. Ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; sogar concentrirte kochende Salzsäure löst nur Spuren der noch feuchten Verbindung auf. Hierdurch unterscheidet sich die $\frac{2}{3}$ schwefelsaure Tantalsäure wesentlich von der aus Aeschynit abgeschiedenen $\frac{2}{3}$ schwefelsauren Niobsäure, die im feuchten Zustande sehr leicht und vollständig von warmer concentrirter Salzsäure gelöst wird.

Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
3 $\ddot{\text{Ta}}$	= 5193,45	83,84	84,37
2 $\dddot{\text{S}}$	= 1001,15	16,16	15,63
$\ddot{\text{Ta}}_3 \dddot{\text{S}}_2$	= 6194,60	100,00	100,00.

Durch Glühen verliert die schwefelsaure Tantalsäure ihren Gehalt an Schwefelsäure nur sehr schwer ganz vollständig. Auf diesem Umstande beruht offenbar der Ueberschuss, den die Analysen der Tantalite gewöhnlich geben. Nachstehende Versuche werden diess beweisen.

232,5 Theile $\frac{2}{3}$ schwefelsaurer Tantalsäure verloren durch Glühen über der Lampe 22,5 Theile Schwefelsäure;
durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak verloren sie nur noch 3,75 Theile;
durch halbstündiges Weissglühen in der Esse verloren sie jetzt noch 10,00. Im Ganzen hatten also 232,5 Theile schwefelsaure Tantalsäure durch die erwähnten Operationen 36,25 oder die oben angegebenen 15,63% Schwefelsäure verloren. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie die bei der Berechnung fehlenden 0,53 % Schwefelsäure noch zurückhielten.

Tantalchlorid.

Darstellung: Durch Glühen eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle in einer Porcellanröhre und Darüberleiten von trockenem Chlorgas. Hierbei setzt sich in dem kalten Ende der Röhre das Tantalchlorid als ein lockerer wolliger Anflug zarter, gelblicher Prismen ab. Mit dem überschüssigen Chlor geht etwas Chlortantal als ein weisser Dampf davon, der an feuchte Gegenstände Tantalsäure absetzt.

An feuchter Luft stösst das Chlortantal Dämpfe von Salzsäure aus und wird unter Anziehung von Wasser weiss und undurchsichtig. In Wasser geworfen, zischt es und zersetzt sich unter starker Wärmeentwickelung in Tantalsäurehydrat und Salzsäure.

Die Analysen des Tantalchlorids gaben mir keine übereinstimmende Resultate. Man erhielt aus 100 Theilen Tantalchlorid: 67,03 bis 69,36 Tantalsäure und 40,00 Theile Chlor. Der Rechnung nach hätte man 73,15 Tantalsäure und 36,66 Chlor erhalten müssen.

Tantalsaures Natron.

Wenn man gleiche Theile Tantalsäure und trockenes kohlensaures Natron innig zusammenmischt und in der Esse einer starken Glühhitze aussetzt, so entsteht eine stark zusammengesinterte, aber nicht geflossene Masse von grauer Farbe und erdigem Bruch. Hundert Theile Tantalsäure treiben dabei 14,975 Theile Kohlensäure aus. Diese entsprechen 21,23 Theilen oder 17,51 % Natron. Es entsteht also bei diesem Versuche einfach-tantalsaures Natron. Dasselbe besteht aus:

	Berechnet.	Gefunden.
$\ddot{T}a$ = 1731,15	81,53	82,49
$\dot{N}a$ = 389,73	18,47	17,51
$\dot{N}a\,\ddot{T}a$ = 2120,88	100,00	100,00.

Wenn man das, wie angegeben, bereitete tantalsaure Natron zerreibt und mit Wasser auskocht, so wird es zerlegt. Es scheidet sich saures schwefelsaures Natron als ein unlösliches weisses Pulver ab und aufgelöst wird tantalsaures Natron mit Ueberschuss an Basis. Beim Waschen auf dem Filter geht das saure tantalsaure Natron, wie das saure titansaure Natron, als eine milchige Flüssigkeit durch's Filter. Ueberschüssige Salzsäure fällt aus einer Lösung des tantalsauren Natrons die Tantalsäure nur theilweise. Ein grosser Theil der Tantalsäure bleibt dabei gelöst. Hierdurch unterscheidet sich die Tantalsäure wesentlich von der ihr sonst so ähnlichen Ilmensäure, die durch überschüssige Salzsäure aus ihrer alkalischen Lösung vollständig niedergeschlagen wird.

Tantalsaurer Baryt.

Tantalsäurehydrat mit Barytwasser digerirt, nimmt nach Ber-

zelius 28,57 % Baryt auf. Es scheint hierbei ein Gemenge von 2 Salzen zu entstehen, nämlich von einfach-tantalsaurem Baryt mit 26,89 % Baryt und von $\frac{2}{3}$ tantalsaurem Baryt mit 45,2 % Baryt.

Tantalsäure und Gerbstoff.

Wenn man eine Auflösung von tantalsaurem Natron mit überschüssiger Salzsäure und mit Galläpfeltinctur versetzt, so entsteht ein lichtpommeranzengelber Niederschlag.

Tantalsäure und Kaliumeisencyanür.

Wenn man zu obiger Lösung statt Galläpfeltinctur Kaliumeisencyanür setzt, so entsteht ebenfalls ein lichtpommeranzengelber Niederschlag. Beide Niederschläge der Tantalsäure, durch Galläpfeltinctur und durch Kaliumeisencyanür, sind lichter als die entsprechenden Niederschläge mit Niobsäure und viel lichter als mit Ilmensäure.

Tantalsäure und Zink.

Wenn man in eine Auflösung von Tantalsäurehydrat in Salzsäure einen Streifen Zinkblech stellt, so erleidet die Flüssigkeit keine Veränderung der Farbe. Nach längerer Einwirkung des Zinks schlägt sich Tantalsäurehydrat in *weissen* Flocken nieder. Eine Lösung von Niobsäure wird unter diesen Umständen zuerst blau, dann braun gefärbt. Ilmensäurehydrat ist unlöslich in Salzsäure, aber sein mit Salzsäure angesäuertes Hydrat wird durch Zink blau gefärbt.

Vor dem Löthrohr giebt die Tantalsäure sowohl mit Borax als mit Phosphorsalz in der innern und äussern Flamme farblose Gläser, die bei vollständiger Sättigung leicht trübe von einer weissen Ausscheidung werden.

Tantalit von Tamela und Kimito.

Dieses Mineral ist $1\frac{1}{2}$ tantalsaures Eisen- und Mangan-Oxydul. Seine Formel ist daher: $\left.\begin{matrix}\dot{F}e_2\\ \dot{M}n_2\end{matrix}\right\}\ \ddot{\dddot{T}}_3$.

Columbit.

Dieses Mineral scheint einfach-tantalsaures Eisen- und Mangan-Oxydul zu sein. Ein Theil der Tantalsäure wird gewöhnlich durch Niobsäure oder durch Ilmensäure ersetzt. Seine Formel wäre also: $\left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \\ \dot{M}n\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\dddot{T}a\\ \dddot{N}b_2?\\ \ddot{I}l\end{matrix}\right.$

Charakteristik der Tantalsäure.

Die Tantalsäure zeichnet sich besonders durch folgendes Verhalten vor allen andern Körpern aus:

1) Tantalsäure mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, giebt eine in der Glühhitze klare Lösung. Beim Auskochen mit Wasser wird diese Verbindung zerlegt, wobei die Tantalsäure in Verbindung mit Schwefelsäure vollständig ungelöst bleibt.
2) Unlöslichkeit der noch feuchten schwefelsauren Tantalsäure in kochender concentrirter Salzsäure.
3) Hohes spec. Gewicht der Tantalsäure von 6,50 — 6,78.
4) Unveränderlichkeit der Farbe der Tantalsäure während des Glühens.
5) Löslichkeit des Tantalsäurehydrats in Salzsäure.
6) Unveränderlichkeit der Farbe einer Lösung von Tantalsäure in Salzsäure während der Einwirkung von Zink.
7) Helle Farbe der Niederschläge, welche Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür in einer Auflösung von Tantalsäure in Salzsäure bewirken.
8) Geringe Menge von Kohlensäure, welche Tantalsäure beim Glühen mit kohlensaurem Natron austreibt; nämlich höchstens 15 %.
9) Farblosigkeit der Gläser, welche Tantalsäure vor dem Löthrohre mit Borax und Phosphorsalz hervorbringt.
10) Atom-Gewicht des Tantals von 1531,75.

Nachtrag zur Tantalsäure.

Säure aus dem schwedischen Ytterotantalit.

Wegen geringer Menge von Mineral, die mir zu Gebote stand, habe ich mit der Säure aus dem schwedischen Ytterotantalit nur folgende Versuche anstellen können.

Die durch Glühen der Verbindung mit Schwefelsäure dargestellte Säure hatte ein spec. Gewicht = 4,05.

Diese Säure färbte sich während des Glühens schwach gelblich.

Das durch Glühen der Säure mit Natronhydrat dargestellte Natronsalz wurde durch Wasser in unlösliches saures und in lösliches basisches Salz zerlegt.

Salzsäure schlug aus der Lösung des Natronsalzes die Säure nur theilweise nieder.

Die in der überschüssigen Salzsäure gelöste Säure wurde durch Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür mit der lichten Farbe der entsprechenden Niederschläge mit Tantalsäure gefällt.

Zink färbte die salzsaure Lösung nicht im Geringsten und schlug die Säure nach längerer Einwirkung in *weissen* Flocken nieder.

Vor dem Löthrohre gab die Säure farblose Gläser.

Diese Versuche beweisen, dass die Säure aus dem schwedischen Ytterotantalit weder Niobsäure noch Ilmensäure enthalte. Die meisten Reactionen stimmen mit denen der Tantalsäure überein. Dagegen ist das spec. Gewicht beider Säuren so auffallend verschieden, dass dieser Umstand eine weitere Untersuchung der Säure aus dem schwedischen Ytterotantalit wünschenswerth macht. Es ist nämlich sehr unwahrscheinlich, dass ein und derselbe Körper in seinem spec. Gewicht zwischen 4,05 und 6,78 schwanken könne.

Ueber Niobium und einige seiner Verbindungen.

Ich habe zu nachstehenden Versuchen Niobsäure aus Aeschynit angewandt. So weit mir H. Rose's Arbeiten über das Niobium aus Columbit bekannt sind, stimmen die Eigenschaften der aus diesen beiden Mineralien dargestellten Säuren ganz gut überein. Nur in folgenden Puncten habe ich eine Verschiedenheit bemerkt. Rose sagt nämlich, dass das Atomgewicht des Niobiums grösser sei als das des Tantals; ich dagegen habe die Sättigungscapacität der im Aeschynit enthaltenen Substanz ziemlich gleich der der Tantalsäure gefunden. Ferner sagt Rose: dass die geglühte Niobsäure stets als Stücke mit glänzendem Bruch erscheine. Die Säure aus dem Aeschynit zeigt dieses Ansehen nur, wenn sie durch Glühen des Hydrats dargestellt wurde; die durch Glühen der schwefelsauren Verbindung dargestellte Säure bildete Stücke mit mattem Bruche. Es wäre also doch nicht ganz unmöglich, dass die aus Aeschynit und aus Columbit dargestellten Substanzen verschieden wären. Fortgesetzte Untersuchungen werden übrigens diesen Punct bald aufklären. Ich wiederhole deshalb, dass zu nachstehenden Versuchen blos die Säure aus Aeschynit verwandt wurde.

Darstellung der Niobsäure aus Aeschynit.

Man vermische das fein zerriebene Mineral mit seiner sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali und setze das Gemenge so lange einer mässigen Glühhitze aus, bis eine klare Auflösung erfolgt ist. Hierauf giesse man die noch flüssige Masse in ein flaches Platingefäss aus und lasse sie erkalten. Die erstarrte Masse zerreibe man zu einem feinen Pulver und koche dieses so lange mit Wasser aus, als dieses noch etwas auflöst. Hierbei bleibt basisch-schwefelsaure Niobsäure ungelöst, die aber gewöhnlich noch andere Bestandtheile des Aeschynits, namentlich Ceroxyd und Eisenoxyd, hartnäckig zurückhält. Man vermische die noch feuchte schwefelsaure Niobsäure mit ihrem dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure und erwärme das Gemisch. Hierbei löst sich die schwefelsaure Niobsäure vollständig auf. Diese Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass dabei eine Trübung erfolgt. Gewöhnlich bleibt dabei etwas unzersetztes Aeschynitpulver ungelöst, von dem man die klare Lösung abfiltrirt. Diese saure Lösung verdünne man mit Wasser und versetze sie mit einer concentrirten Lösung von einfach-schwefelsaurem Kali. Hierdurch entsteht ein dicker weisser Niederschlag von reiner schwefelsaurer Niobsäure, die man gut auswaschen muss. Die saure Flüssigkeit enthält noch viel unreinere Niobsäure. Man erhält dieselbe durch Niederschlagen mit Ammoniak, abermaliges Schmelzen des getrockneten Niederschlags mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse.

Nach dem Glühen der schwefelsauren Niobsäure in der Esse bleibt reine Niobsäure zurück.

Niobium.

Darstellung: Durch Erhitzen von Chlorniobium-Ammoniak in einem Strome von trockenem Ammoniak. — Diese Operation kann in einem Glasrohre über der Weingeistlampe vorgenommen werden. Am besten thut man, wenn man das Chlorniobium zuerst mit Ammoniak, sättigt und in demselben Apparate die zuvor erzeugte Ammoniakverbindung, unter fortgesetztem Zuleiten von Ammoniak, durch Erhitzen wieder zerlegt. Hierbei sublimirt sich Salmiak und zurück bleibt ein schwarzer, poröser, dem Kienruss ähnlicher Körper, der an den Stellen, wo er das Glas berührt, in zusammenhängenden Häuten von dem Ansehen und dem Glanze der

durch Erhitzen von Zucker erzeugten Kohle erscheint. Dieser Körper ist Niobium. Das Niobium zerlegt das Wasser nicht; dasselbe wird sogar von kochender Salzsäure, Salpetersäure und von Königswasser nicht oxydirt. Dagegen wird es nach Rose leicht von einem Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure gelöst.

Unter Zutritt von Luft erhitzt, entzündet sich das Niobium und verglimmt zu weisser Niobsäure.

Nioboxydul und Nioboxyd.

Eine Auflösung von Niobsäure in Salzsäure wird durch Zink zuerst blau, nach längerer Einwirkung braun gefärbt. Ueberschüssiges Ammoniak bringt in diesen Lösungen blaue und braune Niederschläge hervor, die an der Luft wieder weiss werden. Diese Erscheinungen deuten offenbar auf die Existenz niedrigerer Oxydationsstufen des Niobiums: eines braunen Oxyduls und einer blauen Zwischenstufe zwischen Oxydul und Säure.

Niobsäure.

Darstellung:

1) Durch Verbrennen von Niobium;
2) durch Glühen der schwefelsauren Niobsäure in der Esse;
3) durch Glühen des Niobhydrats über der Lampe.

Die nach 1) und 2) dargestellte Niobsäure bildet schneeweisse Stücke mit erdigem Bruch, ganz ähnlich der Tantalsäure. Die nach 3) dargestellte Säure bildet gelbliche Stücke mit glasigem Bruche. Spec. Gewicht der Niobsäure: 3,95.

Beim Glühen nimmt die Niobsäure eine schöne goldgelbe Farbe an; nach dem Abkühlen verschwindet dieselbe und die Säure nimmt wieder die Farbe an, die sie vor dem Erhitzen zeigte.

Niobsäurehydrat.

Darstellung: Durch Fällen einer Lösung von Niobsäure in Salzsäure mit Ammoniak. Aufgequollener, durchscheinender, der Thonerde ähnlicher Niederschlag, zu durchscheinenden Stücken austrocknend.

Kohlensaure Niobsäure existirt nicht. Kohlensaures Ammoniak schlägt aus einer Lösung von salzsaurer Niobsäure Niobsäurehydrat nieder.

Schwefelsaure Niobsäure.

a) *Saure schwefelsaure Niobsäure.*

Geglühte Niobsäure wird von concentrirter Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Vollständige Lösung erfolgt aber, wenn man den Siedepunct der Schwefelsäure durch Zusatz von schwefelsaurem Natron erhöht.

Niobsäurehydrat wird leicht und vollständig von concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure bleibt die schwefelsaure Niobsäure als eine farblose, durchsichtige Masse zurück. Durch Wasser wird diese zerlegt in basisch-schwefelsaure Niobsäure und freie Schwefelsäure, die etwas Niobsäure zurückhält.

b) *Basische schwefelsaure Niobsäure.*

Darstellung:

1) Durch Zerlegung von saurer schwefelsaurer Niobsäure durch Wasser;
2) durch Fällen einer Lösung von Niobsäure in Salzsäure durch einfach-schwefelsaures Kali;
3) durch Auskochen der Verbindung von schwefelsaurer Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali mit Wasser.

Dicker weisser Niederschlag, zu schneeweissen Stücken mit erdigem Bruch austrocknend. Die Verbindung enthält im wasserreinen Zustande 16,70 % Schwefelsäure und scheint $\dot{\text{N}}\text{b}_2 \ddot{\text{S}}_2$ zu sein.

In der Glühhitze verliert die schwefelsaure Niobsäure ihren Gehalt an Schwefelsäure vollständig, reine Säure zurücklassend.

Schwefelsaure Niobsäure und saures schwefelsaures Kali.

Saures schwefelsaures Kali mit Niobsäure zusammengeschmolzen, giebt damit eine in der Glühhitze klare gelbe Auflösung, die nach der Abkühlung zu einer durchscheinenden Masse erstarrt. Kochendes Wasser entzieht dieser Verbindung saures schwefelsaures Kali, welches etwas Niobsäure gelöst enthält, und lässt basisch-schwefelsaure Niobsäure ungelöst. Der Umstand, dass sich beim Auswaschen dieser Verbindung etwas Niobsäure löst, darf bei Analysen nicht unberücksichtigt bleiben.

Schwefelsaure Niobsäure und saures schwefelsaures Natron.

Saures schwefelsaures Natron löst in der Glühhitze Niobsäure eben so leicht und vollständig auf als saures schwefelsaures Kali. Diese Verbindung ist aber noch dadurch ausgezeichnet, dass sie sich in *wenig* kochendem Wasser *vollständig* zu einer Flüssigkeit löst, die filtrirt werden kann. Das Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron bietet daher ein Mittel dar, um Niobsäure von Tantalsäure und Ilmensäure zu trennen, welche beide letzten Säuren beim Lösen der Verbindung in wenig Wasser vollständig ungelöst bleiben. Beim Verdünnen dieser Lösung mit vielem Wasser scheidet sich die Niobsäure als basisch-schwefelsaure Niobsäure ab, aber nicht vollständig; es bleibt viel Niobsäure gelöst, die durch Ammoniak niedergeschlagen werden muss.

Chlorniobium.

Darstellung wie Tantalchlorid.

Im kalten Ende der Porcellanröhre setzt sich das Chlorniobium theils als eine weisse schwammige Masse, theils in federförmig gruppirten Prismen ab. Gegen Wasser verhält sich das Chlorniobium wie Chlortantal. Von concentrirter Salzsäure wird dasselbe klar gelöst.

Salzsaure Niobsäure.

Niobsäurehydrat und basisch-schwefelsaure Niobsäure lösen sich im frischgefällten feuchten Zustande leicht und vollständig in concentrirter warmer Salzsäure auf. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich basisch-salzsaure Niobsäure als ein weisses Pulver ab.

Dagegen löst sich Niobsäurehydrat in *verdünnter* Salzsäure nur sehr unvollkommen auf. Auf diesem Umstande beruht die paradoxe Erscheinung, dass sich sogar lufttrockenes Niobsäurehydrat in concentrirter warmer Salzsäure vollständig auflöst, während Salzsäure die Niobsäure aus einer Lösung ihres Natronsalzes grösstentheils niederschlägt. Hier ist es die Verdünnung der Salzsäure durch das Wasser der Lösung und die geringe Löslichkeit des Niobsäurehydrats in verdünnter Salzsäure, welche diese Erscheinung bewirkt. Die Lösung der Niobsäure in concentrirter Salzsäure kann man mit Wasser verdünnen, ohne dass dabei eine Trübung erfolgt. Dagegen scheidet sich die Niobsäure

beim *Kochen* der verdünnten Lösung als basisch-salzsaure Niobsäure ab.

Chlorniobium - Ammoniak.

Chlorniobium absorbirt trocknes Ammoniak mit grosser Lebhaftigkeit und unter starker Wärmeentwickelung. Es bildet sich hierbei eine gelbgefärbte Verbindung. Dieselbe ist, wie Rose nachgewiesen hat, besonders deshalb interessant, weil sie beim Erhitzen im luftleeren Raume in Salmiak und Niobium zerfällt und daher ein Mittel darbietet, das Niobium mit geringer Mühe darzustellen.

Salpetersäure und Niobsäure.

Niobsäurehydrat löst sich nicht in Salpetersäure auf; eben so wird eine Lösung von niobsaurem Natron durch Salpetersäure fast vollständig niedergeschlagen.

Niobsaures Natron.

Hundert Theile Niobsäure treiben beim Glühen mit gleichen Theilen kohlensaurem Natron 29,44 Theile Kohlensäure aus und verbinden sich dabei mit dem Natron zu einer grauen Masse mit erdigem Bruch, die aus $\dot{N}a_2\,\dot{N}b$ zu bestehen scheint. Durch Kochen mit Wasser wird dieses zerlegt, wie das tantalsaure Natron, in unlösliches saures niobsaures Natron und lösliches niobsaures Natron mit Ueberschuss an Basis.

Niobsaurer Baryt.

Wenn man eine verdünnte Lösung von Niobsäure in Salzsäure mit überschüssigem salzsaurem Baryt versetzt und hierauf mit Ammoniak fällt, so entsteht ein durchscheinender schleimiger Niederschlag, der zu gelblichen Stücken mit glasigem Bruch austrocknet.

Krystallisirter niobsaurer Baryt.

Wenn man eine heiss bereitete concentrirte Lösung von Niobsäurehydrat in concentrirter Salzsäure mit salzsaurem Baryt versetzt, so setzt sich diese Verbindung beim Erkalten der Flüssigkeit in sternförmig gruppirten perlmutterglänzenden Blättchen ab.

Salzsaure Niobsäure und Kaliumeisencyanür.

Eine Auflösung von Niobsäure in Salzsäure giebt mit Kalium-

eisencyanür einen schönen orange gefärbten Niederschlag, der dunkler ist als der entsprechende Niederschlag mit Tantalsäure.

Salzsaure Niobsäure und Galläpfeltinctur.

Eine Auflösung von salzsaurer Niobsäure giebt mit Galläpfeltinctur einen orange gefärbten Niederschlag, der dunkler ist als der entsprechende Niederschlag mit Tantalsäure.

Salzsaure Niobsäure und Zink.

Wenn man in eine Auflösung von Niobsäure in Salzsäure einen Streifen Zinkblech stellt, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine schöne und rein blaue Färbung an; nach längerer Einwirkung des Zinks wird die Flüssigkeit braun. Enthält die Lösung nur wenig Niobsäure, oder hat man es mit einem Gemenge von Tantalsäure und Niobsäure zu thun, so geschieht es oft, dass die blaue Färbung gar nicht zum Vorschein kommt, sondern dass die Flüssigkeit gleich braun wird.

Verhalten der Niobsäure vor dem Löthrohre gegen Flüsse.

Mit Borax giebt die Niobsäure in der äussern Flamme ein in der Hitze gelbes, nach der Abkühlung farbloses Glas. In der innern Flamme entsteht ein braunes Glas.

Mit Phosphorsalz entsteht in der äussern Flamme ein in der Hitze gelbes, nach der Abkühlung farbloses Glas; in der innern Flamme wird die Perle, wenn man es mit reiner Niobsäure zu thun hat, schön und intensiv blau.

Mit Tantalsäure oder Ilmensäure gemengte Niobsäure giebt mit Phosphorsalz in der innern Flamme gewöhnlich bräunlich gefärbte Gläser.

Charakteristik der Niobsäure.

Die Niobsäure zeichnet sich besonders durch folgendes Verhalten aus:

1) Niobsäure schmilzt mit saurem schwefelsaurem Kali zu einer in der Glühhitze klaren Verbindung, die beim Auswaschen mit Wasser zerlegt wird, wobei der grösste Theil der Niobsäure in Verbindung mit Schwefelsäure ungelöst bleibt.

2) Niobsäure schmilzt mit saurem schwefelsaurem Natron

zu einer in der Glühhitze klaren Verbindung, die sich in wenig Wasser vollständig auflöst. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser schlägt sich der grösste Theil der Niobsäure in Verbindung mit Schwefelsäure nieder.

3) Niobsäurehydrat und basisch-schwefelsaure Niobsäure lösen sich im feuchten Zustande vollständig und leicht in concentrirter warmer Salzsäure auf.
4) Die Auflösung der Niobsäure in Salzsäure giebt mit Gallapfeltinctur und Kaliumeisencyanür Niederschläge, die dunkler gefärbt sind als die entsprechenden Niederschläge mit Tantalsäure und lichter als die mit Ilmensäure.
5) Die Lösung der Niobsäure in Salzsäure wird durch Zink erst rein blau, nach längerer Einwirkung braun gefärbt.
6) Niobsäure giebt mit Borax in der innern Flamme ein braunes, mit Phosphorsalz ein blaues Glas.
7) Niobsäure hat ein viel niedrigeres spec. Gewicht als Tantalsäure, nämlich 3,95.

Ueber Ilmenium, ein neues Metall, und einige seiner Verbindungen.

Der Name *Ilmenium* bezieht sich auf das Gebirge, in dessen Nähe dieses neue Metall vorkommt, das Ilmengebirge bei Miask. Es findet sich hier in einem Minerale, welches ich früher für Ytterotantalit gehalten habe und welches ich in Zukunft, da es keine Tantalsäure enthält, *Ytteroilmenit* nennen werde. In diesem Minerale kommt das Ilmenium im Zustande einer Säure vor, welche die charakteristischen Eigenschaften besitzt, die man früher der Tantalsäure beilegte. Diess erklärt den Irrthum, den ich begangen habe, als ich diesen Stoff für Tantalsäure hielt, und wird ihn hoffentlich auch entschuldigen. Jetzt, nachdem Rose's wichtige Entdeckung des Niobiums auch die wahre Beschaffenheit der Tantalsäure in ihrem rechten Lichte erscheinen lässt, kann auch die eigenthümliche Natur der im Ytteroilmenit enthaltenen metallischen Säure nicht länger verkannt werden. Diese Säure unterscheidet sich nämlich von der Tantalsäure wesentlich durch ihr viel geringeres spec. Gewicht, durch ihr starkes Gelbwerden während des Glühens, durch die blaue Farbe, die ihr mit Salzsäure befeuchtetes Hydrat bei Berührung mit Zink annimmt, und durch die viel grössere Menge von Kohlensäure, die sie beim

Glühen mit kohlensaurem Natron austreibt. Von der Niobsäure dagegen unterscheidet sie sich durch die gänzliche Unlöslichkeit ihres Hydrats in concentrirter Salzsäure und durch den Umstand, dass sie vor dem Löthrohre die Flüsse nicht färbt. Ganz besonders charakteristisch für die Ilmensäure ist es aber, dass eine Lösung von ilmensaurem Natron, mit Kaliumeisencyanür oder mit Galläpfeltinctur und Salzsäure versetzt, *braune* Niederschläge hervorbringt, von einer Nüance, die noch dunkler ist als Eisenoxydhydrat. Weder Tantalsäure noch Niobsäure geben Niederschläge von einer so dunkeln Färbung. Auch ist das Atomgewicht des Ilmeniums viel niedriger als die Atomgewichte von Tantal und Niobium. Geht man von der Voraussetzung aus, dass die Ilmensäure 2 Atome Sauerstoff enthalte, so beträgt das Atomgewicht des Ilmeniums ungefähr 753,0.

Die Darstellung der Ilmensäure aus Ytteroilmenit kann ganz auf dieselbe Weise bewirkt werden wie die Darstellung der Tantalsäure aus Ytterotantalit, oder aus Tantalit. Das Mineral wird fein zerrieben und mit seiner sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali so lange geschmolzen, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die entstandene Verbindung wird so lange mit Wasser ausgekocht, als dieses noch etwas auflöst. Hierbei bleibt unreine basisch-schwefelsaure Ilmensäure ungelöst. Man schmelze diese, um sicher zu sein, dass sie kein unzersetztes Mineral enthalte, zum zweiten Mal mit saurem schwefelsaurem Kali und verfahre wie vorher. Nachdem sie gut ausgewaschen worden ist, übergiesse man sie im noch feuchten Zustande mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, digerire sie damit, wasche sie aus, koche sie mit concentrirter Salzsäure, wasche sie abermals gut aus und trockne sie. Hierbei erhält man basisch-schwefelsaure Ilmensäure, die nach starkem Glühen in der Esse reine Ilmensäure zurücklässt.

Ilmenium.

Darstellung: Durch Glühen von Chlorilmenium-Ammoniak in einer Atmosphäre von Ammoniak, nach der beim Niobium angegebenen Methode. Schwarze poröse Stücke, auch zusammenhängende Blättchen von dem Ansehen des Kienrusses und der beim Erhitzen des Zuckers entstehenden Kohle.

Das Ilmenium zersetzt das Wasser nicht. Auch kochende Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser sind ohne Wirkung.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Ilmenium und verglimmt zu weisser Ilmensäure.

Ilmensäure.

Darstellung:

1) Durch Verbrennen von Ilmenium;
2) durch Glühen von Ilmensäurehydrat;
3) durch starkes Glühen von schwefelsaurer Ilmensäure in der Esse.

Die nach 1) und 3) dargestellte Ilmensäure bildet schneeweisse Stücke mit erdigem Bruche. Dieselben haben nur einen geringen Zusammenhalt und zerfallen bei gelindem Drucke oder beim Anfeuchten mit Wasser zu einem zarten Pulver. Die nach 2) dargestellte Ilmensäure bildet feste, weisse Stücke mit muschligem Bruche *ohne* Glanz.

Während des Glühens nimmt die Ilmensäure eine schöne goldgelbe Farbe an. Die aus Hydrat dargestellte Säure wird dabei dunkler als die durch Glühen der schwefelsauren Säure bereitete, was eine Folge des verschiedenen Aggregatzustandes ist. Nach der Abkühlung wird die Ilmensäure wieder so weiss als vor dem Glühen.

Spec. Gewicht der Ilmensäure: 4,10—4,20.

Ilmensäurehydrat.

Durch Fällen einer Lösung von ilmensaurem Natron mit überschüssiger Salzsäure. Aufgequollener, durchscheinender, weisser Niederschlag, der zu festen Stücken mit muschligem Bruche ohne Glanz austrocknet.

Schwefelsaure Ilmensäure.

Ilmensäure löst sich nicht in concentrirter Schwefelsäure; dagegen schmilzt sie leicht mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron zu einer in der Glühhitze klaren, gelben, nach der Abkühlung farblosen, durchscheinenden Masse zusammen. Nach dem Auswaschen derselben bleibt die Ilmensäure in Verbindung mit Schwefelsäure *vollständig* ungelöst, als ein dicker weisser Niederschlag, der nach dem Austrocknen weisse Stücke mit erdigem Bruche bildet.

Die Ilmensäure hat nur geringe Verwandtschaft zur Schwefelsäure; durch lange fortgesetztes Auswaschen verliert sie dieselbe fast vollständig und verwandelt sich in Ilmensäurehydrat.

Lange gewaschene schwefelsaure Ilmensäure, von welcher aber die zuletzt genommenen Proben des Waschwassers immer noch geringe Mengen Schwefelsäure enthielten, bestand, bei 40° R. getrocknet, aus:

Ilmensäure	77,63
Schwefelsäure	7,69
Wasser	14,68
	100,00.

Die basisch-schwefelsaure Ilmensäure ist im feuchten Zustande gänzlich unlöslich in concentrirter warmer Salzsäure. Es ist diess ein sehr charakteristiches Kennzeichen der Ilmensäure in Vergleich mit der ihr so ähnlichen Niobsäure.

In der Glühhitze verliert die schwefelsaure Ilmensäure ihren Gehalt an Schwefelsäure leicht und vollständig.

Chlorilmenium.

Darstellung wie Chlortantal.

In dem kalten Theile der Porcellanröhre setzt sich das Chlorilmenium als ein reifähnlicher Anflug gelblicher, durchscheinender Prismen ab.

An feuchter Luft stösst das Chlorilmenium Dämpfe von Salzsäure aus. Es wird dabei weiss und undurchsichtig. In Wasser geworfen, zischt es und zersetzt sich unter starker Wärmeentwickelung in weisse, durchscheinende Klumpen von Ilmensäurehydrat und Salzsäure.

Chlorilmenium - Ammoniak.

Chlorilmenium absorbirt trocknes Ammoniak mit grosser Lebhaftigkeit und unter starker Wärmeentwickelung und verwandelt sich dabei in eine gelbe Masse, die durch Erhitzen im luftleeren Raume in Salmiak und Ilmenium zerlegt wird.

Ilmensaures Natron.

Gleiche Theile Ilmensäure und trocknes kohlensaures Natron einer starken Glühhitze ausgesetzt, verloren 29,1 % vom Gewicht der Ilmensäure an Kohlensäure.

Das ilmensaure Natron bildet eine graue Masse mit erdigem Bruche. Durch Kochen mit Wasser wird es zerlegt in saures ilmensaures Natron, welches sich als ein weisses Pulver abscheidet, und in aufgelöstes ilmensaures Natron mit Ueberschuss an Basis.

Durch überschüssige Salzsäure oder Salpetersäure wird aus der Lösung des ilmensauren Natrons die Ilmensäure *vollständig* niedergeschlagen. Hierdurch unterscheidet sich die Ilmensäure wesentlich von der Tantalsäure und Niobsäure, die dabei in grosser Menge in der Salzsäure gelöst bleiben.

Eine concentrirte Lösung von ilmensaurem Natron der Verdunstung überlassen, setzt keine Krystalle ab. Die Flüssigkeit trübt sich bald durch den Einfluss der Kohlensäure der Luft und setzt ein weisses Pulver ab, welches saures ilmensaures Natron ist.

Ilmensäure und Kaliumeisencyanür.

Wenn man zu einer Auflösung von ilmensaurem Natron zuerst Kaliumeisencyanür und hierauf Salzsäure setzt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, noch dunkler als Eisenoxydhydrat.

Ilmensäure und Gerbstoff.

Wenn man zu einer Lösung von ilmensaurem Natron Galläpfeltinctur und Salzsäure setzt, so entsteht ein brauner Niederschlag von derselben Nüance wie der vorstehend erwähnte.

Ilmensäure und Zink.

Ilmensäurehydrat und basisch-schwefelsaure Ilmensäure lösen sich nicht in Säuren; man kann daher keine sauren Auflösungen der Ilmensäure darstellen, die man der Einwirkung von Zink aussetzen könnte.

Wenn man dagegen frisch gefällte basisch-schwefelsaure Ilmensäure oder Ilmensäurehydrat mit Salzsäure befeuchtet und der Einwirkung von Zink aussetzt, so nehmen sie eine grau-blaue Färbung an.

Verhalten der Ilmensäure vor dem Löthrohre gegen Flüsse.

Mit Borax und mit Phosphorsalz erzeugt die Ilmensäure, sowohl in der innern als in der äussern Flamme, Gläser, die, so

lange sie heiss sind, gelb erscheinen, nach der Abkühlung aber farblos werden. Bei vollständiger Sättigung werden dieselben bei der Abkühlung leicht trübe von einer weissen Ausscheidung.

Ueber das Vorkommen und die Zusammensetzung von Aeschynit, Ytteroilmenit und ilmenschem Columbit.

Es giebt vielleicht nirgends in der Welt einen Punct, wo so verschiedenartige und seltene Mineralien in einem so kleinen Raume zusammengedrängt vorkommen, als die Umgebungen des Ilmensees bei Miask. Hier finden sich auf einer Fläche, die ungefähr 15 Werst lang und 5 Werst breit sein mag, über vierzig Mineralgruben, wo folgende Mineralien gebrochen werden: Topas, Beryll, Phenakit, Chionit, Aeschynit, Ytteroilmenit, Pyrochlor, Monazit, Monazitoïd, Tschewkinit, Uralorthit, Mengit, Apatit, Graphit, Molybdänglanz, Titanit, Korund, Amazonenstein, Ilmenit, Sodalith, Stilbit, Cancrinit, Zirkon, Eläolith, Bergkrystall u. s. w. Ein Theil dieser Mineralien ist der Umgegend des Ilmensees ganz eigenthümlich, namentlich: Aeschynit, Chionit, Ytteroilmenit, Tschewkinit und Mengit. Andere finden sich hier in einer Grösse und Vollkommenheit der Krystalle, wie nirgend anderwärts, namentlich Ilmenit, Zirkon, Monazit, Phenakit und Topas. Es konnte daher nicht fehlen, dass uns, den Dr. Auerbach und mich, diese Gegend, während unsers Aufenthalts am Ural, ganz besonders fesselte. Wir haben dieselbe in Begleitung des Herrn Stabs-Capitain Strischoff, Aufsehers der Mineralgruben jener Gegend, nach allen Richtungen durchstreift, die meisten Gruben besucht, dieselben zu einer leichtern Orientirung numerirt, ihre Verhältnisse studirt und alle Beobachtungen auf einer geognostischen Karte der Umgebungen des Ilmensees zusammengetragen, die nächstens mit einer detaillirten Beschreibung der Mineralgruben des Districts von Slatoust erscheinen wird. Hier werde ich nur einige Bemerkungen über diese Gegenstände mittheilen.

Der Ilmensee liegt in geringer Entfernung östlich von Miask. Der Ausfluss des Sees durchbricht das Ilmengebirge und theilt es in einen nördlichen Zug, das eigentliche Ilmengebirge, und in einen südlichen Zug, der in der Gegend von Miask den Namen der *Tschaschkowskaja Gora* annimmt. Oestlich vom Ilmensee läuft ein Nebenzug des Ilmengebirges parallel mit dem Hauptge-

birge. Der Ilmensee ist also von fast allen Seiten von Bergen eingeschlossen: nördlich von dem Abfalle des Ilmengebirges, östlich von jenem Nebenzuge und westlich von der *Tschaschkowskaja Gora*, die sich zwischen Miask und dem Ilmensee bis an seinen Abfluss hinzieht. Nur nach Westen und Norden zu lassen die Berge dem Abflusse und dem Zuflusse des Ilmensees, dem Flüsschen *Tscheremischanka*, einen Weg.

Die herrschende Gebirgsformation dieses Bassins, der Gebartestätte der oben erwähnten Mineralien, ist der Gneis. Er bildet die höchsten und niedrigsten Puncte des Beckens des Ilmensees, namentlich die *Tschaschkowskaja Gora* und den Uferrand des Ilmensees. An den meisten Puncten ist aber der Gneis durchbrochen und überflossen von zwei andern Gesteinen, nämlich von Miascit und einem Gestein, welches G. Rose eläolithfreien Miascit nennt. Dieses Gestein besteht aus einem häufig so grobkörnigen Gemenge von Feldspath und Glimmer, dass es oft als reiner Feldspath erscheint, in dem der Glimmer nesterweis vorkommt.

Der eigentliche Miascit findet sich besonders schön in den Menge'schen Brüchen, am Fusse des Ilmengebirgs, nördlich vom Ilmensee.

Der eläolithfreie Miascit kommt besonders häufig auf der Ostseite des Ilmensees und im Thal der Tscheremischanka vor.

Gneis, Miascit und eläolithfreier Miascit werden häufig durchsetzt von Gängen von Schriftgranit und an einzelnen Puncten durchbrochen von grobkörnigem Urkalk, Weissstein, Quarz, Hornblende und Syenit.

Interessant ist die Regelmässigkeit des Streichens der Granitgänge und die Vertheilung der oben angegebenen zahlreichen Mineralien in diesen Gesteinen. Es finden sich nämlich ausschliesslich:

Im Schriftgranit: Topas, Chionit, Beryll, Phenakit, Stilbit, Amazonenstein, Bergkrystall, Ytteroilmenit und Columbit.

Im Miascit: Ilmenit, Sodalith, Cancrinit, Eläolith.

Im eläolithfreien Miascit: Aeschynit, Pyrochlor, Monazit, Mengit (Aeschynitgrube neben der Topasgrube No. 5), Uralorthit, Korund und Graphit.

Im Quarz: Molybdänglanz.

Im Syenit: Titanit.

Zirkon findet sich in beiden Arten von Miascit und in der Hornblende.

Apatit findet sich im Quarz mit Molybdänglanz, im Miascit mit Zirkon und im Urkalk.

Ueber die Zusammensetzung und das Vorkommen des Aeschynits.

Ich habe schon früher eine Analyse des Aeschynits mitgetheilt. Die Resultate derselben wichen aber so bedeutend von denen von Hartwall erhaltenen ab, dass es mir wahrscheinlich schien, dass wir zwei verschiedene Mineralien unter Händen gehabt haben dürften. Dr. Auerbach und ich haben diesem Umstande während unsers Aufenthaltes in der Gegend von Miask ganz besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wir haben alle Aeschynitgruben besucht und überall Proben gesammelt. Ich glaube jetzt mit Bestimmtheit erklären zu können, dass der Aeschynit zwar, wegen Austausch isomorpher Bestandtheile, in seiner Mischung bedeutend variiren könne, dass er aber niemals eine Beschaffenheit annimmt, die mit Hartwall's Analyse übereinstimmt. Hartwall scheint ein Gemenge von Niobsäure und Titansäure für reine Titansäure gehalten zu haben; ein Irrthum, der übrigens sehr verzeihlich ist, da beide Substanzen grosse Aehnlichkeit mit einander haben. Der Aeschynit findet sich in dem von G. Rose als eläolithfreier Miascit bezeichneten Gemenge von Feldspath und Glimmer, auf der Ostseite des Ilmensees, besonders in folgenden Gruben:

1) Auf der sogenannten Gadolinitgrube. Diese Grube verdankt ihre Benennung dem Umstande, dass Menge, der den Aeschynit entdeckte, ihn anfänglich für Gadolinit hielt.

2) Auf der Aeschynitgrube No. 5a neben der Topasgrube No. 5. Aus dieser Grube stammt auch ein Krystall von ächtem Mengit, den ich in meiner Sammlung verwahre. Dieses Mineral war, da jene Grube nicht bearbeitet wurde, ganz verloren gegangen. Die Krystalle, die man in neuerer Zeit als Mengit versendete, sind Columbit.

3) Auf der Monazitgrube No. 1 in Begleitung von Monazit Endlich noch auf der Aeschynitgrube No. 1.

Alle Aeschynite dieser Gruben haben dieselbe Form. Diese ist schon von G. Rose mit der diesem ausgezeichneten Mine-

ralogen eigenen Genauigkeit beschrieben worden und hinreichend bekannt.

In Betreff des spec. Gewichts und des Bruchs zeigen die Aeschynite einige Verschiedenheiten. Das spec. Gewicht schwankte nach meinen Versuchen zwischen 4,90 und 5,10. Der Bruch ist theils glatt, glasartig und flachmuschlig, theils uneben. Ich habe früher die Analyse eines einzelnen, 30 Gran schweren Krystalls mit glattem, flachmuschligem Bruch und 5,08 spec. Gewicht von der Monazitgrube No. 1 mitgetheilt.

Das Resultat derselben war:

Niobsäure, nicht Tantalsäure	33,39
Titansäure	11,94
Zirkonerde?	17,52
Eisenoxydul	17,65
Yttererde	9,35
Lanthanoxyd	4,76
Ceroxydul	2,48
Kalkerde	2,40
Wasser mit Spuren von Fluor	1,56
	101,05.

Ich habe die Analyse des Aeschynits wiederholt und dazu, um gleich ein allgemeines Resultat zu erlangen, eine Quantität von 300 Gran Aeschynit-Krystallen von verschiedenen Gruben verwendet. Dieselben hatten alle einen unebenen Bruch und ein mittleres spec. Gewicht von 4,95. Der Gang der Analyse war ganz derselbe, den ich schon früher befolgt und beschrieben habe. Auch erhielt ich wieder eine Zirkonerde, die wie die früher aus Aeschynit und Pyrochlor erhaltene sich dadurch auszeichnete, dass sie mit Salzsäure eine Verbindung gab, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ich glaubte früher, dass die Veranlassung dazu in einer Beimengung von Titansäure liegen dürfte; das ist aber nicht der Fall, denn ich habe mich überzeugt, dass mit gleichen Theilen Titansäure gemengte Zirkonerde mit Salzsäure ein Salz giebt, welches noch deutlich krystallisirte. Die in dem Aeschynit und Pyrochlor enthaltene, der Zirkonerde in den meisten Eigenschaften so ähnliche Erde bedarf also einer weitern Untersuchung. Thorerde ist dieselbe bestimmt nicht,

da sie mit Schwefelsäure ein lösliches Salz giebt, dessen concentrirte Lösung beim Erwärmen ganz klar bleibt und keinen wolligen Absatz von schwefelsaurer Thorerde giebt. Vielleicht ist diese Erde Svanberg's Norerde. Leider sind die Mineralien, in denen diese Erde vorkommt, so selten und ihre Abscheidung daraus ist so schwierig, dass wenig Hoffnung vorhanden ist, sie in einer zu einer gründlichen Prüfung ausreichenden Quantität zu erlangen.

Die Resultate meiner letzten Analyse des Aeschynits sind:

Niobsäure	35,05
Titansäure	10,56
Zirkonerde?	17,58
Eisenoxydul	4,32
Yttererde	4,62
Lanthanoxyd	11,13
Ceroxydul	15,59
Kalk	Spuren
Wasser mit Spuren von Fluor	1,66
	100,51.

Man sieht also, dass in dem früher von mir untersuchten Aeschynit ein grosser Theil des Ceroxyduls und des Lanthanoxyds durch Eisenoxydul und Yttererde vertreten wurden.

Grosse Aehnlichkeit mit Aeschynit hat die Zusammensetzung des Polymignits von Fredrikswaern in Norwegen. Dieses Mineral besteht nämlich nach Berzelius aus:

Titansäure	46,30
Zirkonerde	14,14
Eisenoxydul	12,20
Yttererde	11,50
Ceroxydul, Lanthanoxyd	5,00
Kalkerde	4,20
Manganoxydul	2,70
	96,04.

Formel = $\ddot{Z}r\,\ddot{T}i + 6\,\dot{R}\,\ddot{T}i$.

Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Polymignits mit

Aeschynit ist so gross, dass ich dadurch veranlasst wurde, dieses Mineral auf einen Gehalt an titanähnlichen Substanzen zu prüfen. Nach dem Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit warmem Wasser entstand aber eine ganz klare Lösung. Dieses Mineral enthält also blos Titansäure als elektronegativen Bestandtheil.

Ueber Ytteroilmenit, ein neues Mineral.

Ich habe dieses Mineral schon früher als ilmenschen Yttero-tantalit beschrieben; dasselbe enthält aber keine Tantalsäure, sondern Ilmensäure; es ist daher ein neues Mineral. Dasselbe wurde bisher von den sibirischen Mineralogen für G. Rose's Uranotantalit gehalten. Die äussere Beschaffenheit seiner derben Varietät und sein Löthrohrverhalten stimmen auch ganz mit der Beschreibung überein, die Rose von dem Uranotantalit giebt; doch muss die Identität beider Mineralien noch so lange dahingestellt bleiben, bis Rose sich über diesen Punct ausgesprochen haben wird.

Der Ytteroilmenit findet sich gemeinschaftlich mit Columbit, Monazit und Monazitoïd auf der Ytteroilmenitgrube auf einem Granitgange im eläolithfreien Miascit auf der Ostseite des Ilmensees.

Der Ytteroilmenit ist gewöhnlich mit Columbit auf eine Weise verwachsen, die es sehr wahrscheinlich macht, dass beide Mineralien isomorph seien. Man findet nämlich sehr häufig einzelne Krystalle, die theilweise aus dem einen und dem andern Minerale bestehen, ohne dass diese Vermengung der Masse beider Mineralien, die sich sehr deutlich an dem so verschiedenen Bruche erkennen lässt, Einfluss auf die Form ausübt. Der Ytteroilmenit findet sich theils derb in Körnern, theils krystallisirt.

Die Krystalle bestehen, nach Dr. Auerbach, (Fig. 1) aus dem rectangulären Prisma a b, welches an den Enden von dem Rhombenoctaëder u (3a : b : c) begrenzt wird. Sie scheinen, wie schon erwähnt, isomorph zu sein mit Columbit, wenigstens konnte in den Winkeln durch das Anlegegoniometer kein merklicher Unterschied wahrgenommen werden.

Die Krystalle sind auf der Oberfläche matt, gewöhnlich mit einer grauen oder braunen erdigen Schicht überkleidet.

Der Bruch ist ausgezeichnet glatt, flachmuschlig, glasartig und glänzend, von Metallglanz.

Farbe der Krystalle äusserlich bräunlich in's Graue. Im Innern schwarz. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Undurchsichtig. Spröde.

Das spec. Gewicht betrug bei drei verschiedenen Proben: 5,398; 5,430; 5,450.

Löthrohrverhalten:

Im Kolben erhitzt, zerspringt das Mineral in kleine Stücke und giebt etwas Wasser, wobei sich seine schwarze Farbe in Braun verändert.

Mit Soda geschmolzen, giebt es eine braune Schlacke, aus der sich Flitter von Eisen abschlämmen lassen.

In Borax löst sich das Mineral ziemlich leicht und reichlich zu einem Glase, welches in der äussern Flamme dunkelgelb erscheint und auch nach der Abkühlung gleich dunkel gefärbt bleibt. In der innern Flamme wird die Farbe schmuzig-grün.

Phosphorsalz giebt mit dem Mineral in der äussern Flamme ein in der Hitze gelbes, nach der Abkühlung licht grünes Glas, das in der innern Flamme intensiv und rein smaragdgrün wird.

Säuren greifen das Mineral wenig an. Dagegen wird es leicht und vollständig beim Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zerlegt. Beim Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt basisch-schwefelsaure Ilmensäure ungelöst. In der Lösung fanden sich: Titansäure, Uranoxydul, Yttererde, Cer- und Lanthanoxyd, Kalk, Manganoxydul und Eisenoxydul.

Als Resultat meiner frühern Zerlegung dieses Minerals erhielt ich mit einer Probe von 5,398 spec. Gewicht:

Ilmensäure, nicht Tantalsäure	61,33
Titansäure mit geringer Menge Cer- und Lanthanoxyd und Spuren von Zirkonerde	1,50
Yttererde	19,74
Uranoxydul	5,64
Eisenoxydul	8,06
Manganoxydul	1,00
Kalk	2,08
Wasser	1,66
	101,01.

Als Resultat meiner erneuerten Untersuchung bekam ich mit einer Probe von 5,430 spec. Gewicht im zuvor geglühten Zustande:

Ilmensäure	57,813
Titansäure	5,901
Ceroxydul } Lanthanoxyd }	2,273
Yttererde	18,302
Uranoxydul	1,869
Eisenoxydul	13,613
Manganoxydul	0,330
Kalk	0,500
	100,601.

Ueber das Vorkommen von Columbit im Ilmengebirge.

Der ilmensche Columbit findet sich zusammen mit Ytteroilmenit auf der Ytteroilmenitgrube, auf der Ostseite des Ilmensees, auf einem Granitgange im eläolithfreien Miascit. Er wurde bisher mit Mengit verwechselt; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass er sich als Mengit in viele Sammlungen eingeschlichen haben dürfte.

Der ilmensche Columbit krystallisirt, nach Dr. Auerbach, (Fig. 1 und 2) in 1- und 1axigen Krystallen, welche Combinationen sind eines rectangulären Prisma's *a b* mit zwei verticalen rhombischen Prismen, *g* und $\frac{1}{3}$ *g* ($a : b : \infty c$) und ($3a : b : \infty c$); an den Enden sind sie meistens nur von dem Rhombenoctaëder *u* ($3a : b : c$) begrenzt, welches auf das Prisma $\frac{1}{3}$ *g* gerade aufgesetzt ist. Häufig tritt hierzu noch das Längenprisma 2*f* ($\infty a : \frac{1}{2} b : c$). Die sonst so häufige gerade Endfläche kommt an den ilmenschen Columbit-Krystallen nur selten vor. Einfachere Krystalle sind nur von der Längs- und Querfläche *u* vom Octaëder *u* (Fig. 1) begrenzt, von dessen Flächen je ein Paar sehr vorherrscht, während das andere zurückgedrängt erscheint oder wohl auch ganz fehlt, wodurch die Krystalle 2- und 1gliedrigen ähnlich werden und eine neue Analogie mit denen des Wolframs bieten. Von allen erwähnten Flächen sind nur *a* und *g* hinreichend eben und glänzend, um mit Schärfe durch das Reflectionsgoniometer gemessen werden zu können; $\frac{1}{3}$ *g* und *b* spiegeln nur sehr un-

vollkommen, und die Endflächen sind fast immer ganz matt und drusig. Der Neigungswinkel von *a* zu *g* ward, im Mittel von mehreren Messungen, zu 140° 18′ gefunden, der von *a* zu $\frac{1}{3}$ *g* zu ungefähr 112¼°, mithin sehr nahe übereinstimmend mit den Messungen von Dana, wie solche von Hrn. Professor Rose in Poggendorff's Annalen, LXIV. 173 mitgetheilt wurden. Die übrigen Flächen konnten nur durch das Anlegegoniometer und den Kantenparallelismus bestimmt werden.

Die Oberfläche der Krystalle ist, ausser bei den erwähnten Flächen, glatt und glänzend, von Metallglanz. Bruch *uneben in's Körnige.* Strich dunkelbräunlich-schwarz. Undurchsichtig. Spröde. Härte des Feldspaths. Spec. Gewicht bei drei Versuchen mit verschiedenen Krystallen: 5,43; 5,55; 5,73. Im Mittel 5,57.

Löthrohrverhalten: Im Kolben erhitzt, verändert sich das Mineral nicht und giebt kein Wasser. In der Zange erhitzt, bleibt es ganz unverändert und schmilzt nicht. In Borax löst sich das Mineral in der äussern Flamme zu einem rothbraunen Glase, das in der innern Flamme lichter wird. Phosphorsalz wie Borax.

Das Mineral giebt also keine Uranreaction.

Beim Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen und Glühen, bleibt ein Gemenge verschiedener tantalähnlicher Substanzen zurück, welches sich wie folgt verhielt.

In der Glühhitze wird dasselbe gelb, nach der Abkühlung wieder weiss. Spec. Gewicht 4,37. Die noch feuchte schwefelsaure Verbindung tritt an kochende concentrirte Salzsäure etwas Niobsäure ab. Beim Glühen mit gleichen Theilen kohlensaurem Natron treiben 100 Theile der von der Schwefelsäure befreiten Säure 16,5 Theile Kohlensäure aus. Das in Wasser gelöste Natronsalz wird von Salzsäure theilweise niedergeschlagen. Die in der überschüssigen Salzsäure gelöste Säure giebt mit Kaliumeisencyanür und Galläpfeltinctur orange Niederschläge und färbt sich mit Zink braun.

Aus diesen Reactionen schliesse ich, dass die in dem ilmenschen Columbit enthaltenen tantalähnlichen Substanzen grösstentheils aus einem der Tantalsäure ähnlichen Stoffe bestehen, der sich aber durch niedrigeres spec. Gewicht von der Tantalsäure wesentlich unterscheidet, der also ähnlich ist der im schwedischen

Ytterotantalit enthaltenen Säure, gemengt mit geringer Menge Niobsäure und Ilmensäure.

Als Resultat der Analyse des ilmenschen Columbits erhielt man:

Tantalähnliche Substanzen	80,47
Eisenoxydul	8,50
Manganoxydul	6,09
Magnesia	2,44
Yttererde	2,00
Uranoxydul	0,50
	100,00.

Uranoxydul und Yttererde rühren offenbar von beibrechendem Ytterilmenit her, der gewöhnlich so innig mit dem Columbit verwachsen ist, dass es schwer hält, ganz reine Stücke zu erlangen. Die Magnesia dagegen vertritt Manganoxydul.

Fig. 1.

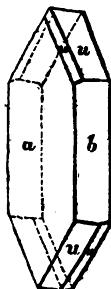


Fig. 2 b.

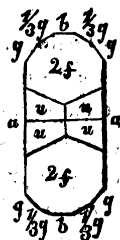
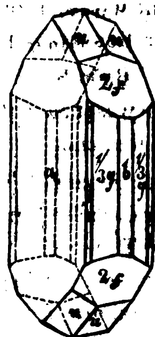


Fig. 2 a.



XII.

Künstlicher Ultramarin.

Brunner (Pogg. Ann. 1846. No. 4) hat eine neue Methode zur Bereitung des künstlichen Ultramarins beschrieben und zugleich über die Ursache der blauen Färbung eine von der gewöhnlichen abweichende Ansicht aufgestellt.

Bei seinen Versuchen zur Darstellung des künstlichen Ultramarins ging der Vf. von Gmelin's bekannter Vorschrift aus. Als er eine Probe nach Gmelin bereiteten Ultramarins von blasser Farbe auf einer Porcellanschale erhitzte und ein Stück Schwefel darauf warf, bemerkte er, dass das Pulver neben den dem brennenden Schwefel zunächst liegenden Stellen eine viel dunklere Farbe annahm. Hierbei schien nach einigen Versuchen die gemeinschaftliche Wirkung des Schwefels und des Sauerstoffes der Luft wirksam zu sein. Diese Beobachtung liegt dem Verfahren der Bereitung des Ultramarins, welches der Verfasser beschreibt, zu Grunde.

Die Materialien, deren sich Brunner bedient, sind folgende: 1) Kieselerde. Statt derselben wird ein reiner Kiessand (Hupererde genannt), welcher bei Lengnau im Kanton Bern vorkommt, angewandt. Derselbe wird auf's Feinste gerieben und geschlämmt. 2) Thonerde. Statt derselben wird gewöhnlicher Kalialaun, der nach dem Umkrystallisiren gebrannt worden ist, angewandt. Der gebrannte Alaun wird gepulvert, durch Abwägen und Glühen einer Probe im Platintiegel die Procente bestimmt, die er bei mässiger Rothglühhitze noch verliert, damit bei der Gewichtsbestimmung er als vollkommen gebrannter berechnet werden kann. 3) Schwefel: gewöhnliche Schwefelblumen, und zu dem zuletzt vorzunehmen den Brennen: durch Destillation gereinigter Schwefel. 4) Kohle; gewöhnliches feines Holzkohlenpulver. 5) Kohlensaures Natron, zu Pulver zerfallen und durch Erhitzen entwässert.

Die Bereitung geschieht nun auf folgende Art. Man mengt

70 Kieselerde (Huper),
240 gebrannten Alaun (wasserfrei berechnet),

48 Kohlenpulver,
144 Schwefelblumen,
240 wasserfreies kohlens. Natron.

Das Gemenge muss so innig als möglich gemacht werden, z. B. durch Schütteln mit Kugeln, u. s. w. Das innige Gemenge wird in einen hessischen Tiegel gebracht, mit auflutirtem Deckel, und $1\frac{1}{2}$ Stunden roth geglüht. Die Hitze darf nicht zu hoch gesteigert werden. Die lockere zusammengesinterte Masse, welche sich leicht vom Tiegel löst, wird in einer Schale mit Wasser übergossen. Das sich abscheidende grünlich-blaue Pulver wird mit Wasser möglichst vollkommen ausgewaschen und getrocknet. Das getrocknete Product ist hellaschgrau. Man überzeugt sich, ob eine Probe desselben, auf einem Porcellanscherben erhitzt, durch darauf geworfenen Schwefel beim Abbrennen eine bläuliche Färbung annimmt. Das Product wird mit seinem gleichen Gewichte Schwefel und seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewichte wasserfreien kohlensauren Natrons innig gemengt und wie das erste Mal gebrannt, dann abermals mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Eine Probe des Products giebt, auf einem Scherben mit Schwefel gebrannt, eine intensivere blaue Färbung als früher. Man mengt es abermals mit 1 Schwefelblumen und $1\frac{1}{2}$ kohlensaurem Natron, glüht zum dritten Male und wäscht endlich auf das Vollkommenste aus, bis das Auswaschwasser durch essigsaures Bleioxyd nicht mehr gebräunt wird. Das Auswaschen kann durch kaltes fliessendes Wasser, oder durch Auskochen mit Wasser geschehen. Von der Vollkommenheit, mit welcher das Waschen ausgeführt worden ist, hängt zum Theil die Farbe des Ultramarins ab.

Wenn eine Probe des getrockneten Products durch Brennen mit Schwefel eine schön blaue Farbe annimmt, so schreitet man zur letzten Operation. Ausserdem muss das Glühen mit Soda und Schwefel nochmals wiederholt werden, was besonders erforderlich ist, wenn das Feuer bei der dritten Glühung zu schwach gewesen ist.

Das bläulich-grüne Pulver wird durch ein Florsieb geschlagen, um Körner der nicht gehörig aufgeweichten Masse, Tiegelfragmente etc. abzusondern. Endlich schreitet man zur letzten Operation, dem Brennen mit Schwefel.

Auf einer gusseisernen Platte wird eine etwa 1 Linie dicke Lage gepulverten Schwefels ausgebreitet, auf diesen etwa eben

so viel oder etwas mehr des gut getrockneten Präparats aufgestreut und die Platte durch Kohlenfeuer erhitzt, bis der Schwefel sich entzündet. Man lässt ihn bei möglichst niedriger Temperatur vollständig verbrennen, so dass das Pulver selbst so wenig als möglich zum Glühen kommt, was im Grossen wohl auf einem mit Thüren versehenen Heerde vorgenommen werden könnte. Die Operation wird mit dem Pulver 3—4mal wiederholt, bis das Präparat die gewünschte Farbe erlangt hat. Zuletzt wird es fein gepulvert. Aus den oben angegebenen Mengen der Materialien erhält man etwa 160 Theile Ultramarin.

Der Vf. fügt dieser Vorschrift einige Bemerkungen bei, welche sich auf die chemische Natur des Ultramarins beziehen.

Bei dem ersten Glühen des Gemenges entsteht bereits eine chemische Verbindung von Schwefel, Natrium, Kieselerde und Thonerde; dieselbe ist noch wenig oder gar nicht gefärbt, sie wird aber von Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Kieselerdehydrat zersetzt. Das Kohlenpulver verhindert bei der ersten Glühung das Zusammenschmelzen der Masse, bei den folgenden Glühungen ist es nicht nothwendig. Bei den folgenden Glühungen nimmt der Schwefelgehalt immer mehr zu, zugleich entsteht die grünblaue Färbung, die aber ohne Feuer ist. Weder durch längeres Glühen, noch durch grösseren Zusatz der Materialien kann die Wiederholung des Glühens ersetzt werden. Erst bei der Behandlung mit Schwefel nimmt das Präparat seine blaue Farbe an, wobei es eine Gewichtszunahme von 18—20 p. C. erfährt, je nach der Beschaffenheit des Productes, die nicht immer gleich ist, u. nach der Leitung der Operation des Brennens selbst. Hauptsächlich hängt die Schönheit des Products von dem feinen Pulvern und Mengen ab. Ueber die Zunahme des Schwefelgehaltes wurden einige Versuche angestellt. 100 des noch nicht mit Schwefel gebrannten Präparats gaben 5,195 Schwefel. 100 dieses Präparats wurden mit Schwefel 4—5mal gebrannt, bis die Farbe die höchste Intensität zeigte. Die Gewichtszunahme betrug 10,16. Das Product enthielt 12,811 Schwefel. Es bestand also jene Gewichtszunahme in 7,618 Schwefel und
2,542 Sauerstoff
10,160.

Eine durchgeführte Analyse des noch nicht mit Schwefel gebrannten Präparats gab:

Kieselerde	35,841
Thonerde	27,821
Kalk	2,619
Eisenoxyd	2,475
Natrium	18,629
Schwefel	5,193
Verlust (Sauerstoff)	7,422.

Da aber 100 Theile beim Brennen mit Schwefel zu 110,16 wurden, worin 12,811 Schwefel enthalten waren, so besteht der mit Schwefel gebrannte Ultramarin aus:

Kieselerde	32,544
Thonerde	25,255
Kalk	2,377
Eisenoxyd	2,246
Natrium	16,910
Schwefel	11,629
Sauerstoff (Verlust)	9,039.

Vertheilt man den Sauerstoff auf den Schwefel und das Natrium unter der Voraussetzung, dass er damit schwefelsaures Natron bilde, so hat man:

schwefelsaures Natron	20,157	
Natrium	10,337	=17,421 Einfach-Schwefelnatrium.
Schwefel	7,084	

Fährt man, nachdem der Ultramarin die höchste Intensität erhalten hat, fort, denselben mit Schwefel zu behandeln, so kommt ein Zeitpunct, wo keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Erhitzt man weiter, ohne Schwefel zuzusetzen, so nimmt das Gewicht wieder ab und die Farbe geht in ein blasses Blau über.

Hinsichtlich des Gehaltes des Ultramarins an Kalk und Eisen bemerkt der Verf., dass der Kalkgehalt wegen der geringen Menge wohl nicht wesentlich sein könne. Directe Versuche bestätigten diess. Dass der Eisengehalt keine sehr wichtige, wenigstens keine fördernde Rolle spiele, ergab sich aus dem Umstande, dass eine Mischung, nach obiger Vorschrift mit vollkommen eisenfreien Materialien und Vermeidung der Eisenkugeln beim Pulvern bereitet, ein dem gewöhnlichen gleiches Präparat gab. Uebrigens zeigte sowohl sehr schöner künstlicher Ultramarin von

Guimet als auch ächtes, aus Rom bezogenes einen deutlichen Eisengehalt. Endlich fand der Verf. Gmelin's Angabe bestätigt, dass sich mittelst Kali, ohne Natron, kein Ultramarin erzeugen lasse, obwohl damit eine ähnliche, aber weisse Verbindung entsteht.

Nachschrift.

Ich habe versucht, farblosen oder sehr blass gefärbten Hauyn durch Brennen mit Schwefel blau zu färben. Diess gelang nicht, wahrscheinlich wegen des zu dichten Aggregatzustandes des Minerals. Eben so wenig wurden die blassen Sorten des Meissner Ultramarins durch Brennen mit Schwefel verbessert, im Gegentheil verloren sie ihre schöne Farbe. Wahrscheinlich sind diese blässern Sorten Gemenge der blaugefärbten Verbindung mit ungefärbten Substanzen, Kieselerde u. s. w. Es sind im hiesigen Laboratorium mehrere Analysen von künstlichem Ultramarin gemacht worden, und ich habe in d. J. Bd. XXXIV. 459 eine kleine Notiz über den bei diesen Analysen gefundenen Schwefelgehalt mitgetheilt. In einem Meissner Ultramarin No. 1 wurden übrigens bei drei, von verschiedenen Personen ausgeführten Analysen 43,77, 43,38 und 43, 5 p. C. Kieselerde, 25,5—25,7 Thonerde und 0,8—0,9 Eisenoxyd gefunden. Kalk fand sich nur in sehr geringen Mengen, weit unter 1 p. C., das Natron betrug ungefähr 20 p. C.

In dem Ultramarin No. 3 von blässerer Farbe fanden sich 49,6—50,0 p. C. Kieselerde, 26,54 Thonerde und 1,09 Eisenoxyd (in einer andern Analyse 27,9 Thonerde und Eisenoxyd), 0,9—1,4 Kalk, 12,3—13,04 Natron.

E.

XIII.

Ueber die mit dem Namen Jade bezeichneten orientalischen Mineralien.

Von

A. Damour.

(*Annales de Chim. et de Phys. III. Serie,* 1846. *T. XVI.*)

Unter dem Namen Jade vereinigt man verschiedene Mineralien, welche sich durch ihre Härte, durch ihre Festigkeit und compacte Structur einander nähern, im Uebrigen wenig in mineralogischer Hinsicht studirt sind. Man unterscheidet einen Axinit-Jade, einen Saussure'schen, einen Nephrit- und einen orientalischen Jade. Die beiden ersteren scheinen zusammengesetzte Gebirgsarten zu sein, der orientalische dagegen scheint beim ersten Anblick aller seiner Eigenschaften eine besondere Art auszumachen, wenn schon die Feststellung derselben aus Mangel genügender Bestimmungen bisher nicht möglich war. Die erste Analyse dieser Substanz ist von Karsten angestellt, deren Resultate indessen mit den von Rammelsberg kürzlich erhaltenen Resultaten nicht übereinstimmen.

In Folge dessen habe ich diese Substanz von Neuem einer Untersuchung unterworfen.

Die untersuchte Probe war in Indien gebrochen und stellte ein 3 Centim. hohes und 2 Centim. breites Stück von milchweisser Farbe dar, es war halb durchsichtig und hatte das Ansehen des Wallrathes. Sein Bruch war splittrig. Es ritzte das Glas schwach. Sein spec. Gewicht war = 2,970. Das Mineral ist sehr zähe.

Beim Erhitzen im Glasrohr gab dieses Mineral kein Wasser ab. In der Löthrohrflamme wallt es auf und schmilzt allmählich zu einem Email. Borax löst es ohne Färbung, das Phosphorsalz löst es bis auf ein Kieselskelett. Salzsäure greift es nicht merklich an.

Für die Analyse wurde das Mineral mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Kalihydrat aufgeschlossen; die Resultate dieser Analyse sind folgende:

I. 0,7560 Grm. Substanz:

		In Procenten.	Sauerstoff im Verhältniss von:
Kieselsäure	0,4420	58,46	9
Kalk	0,0912	12,06	1
Talkerde	0,2048	27,09	3
Eisenoxydul	0,0087	1,15	
	0,7467	98,76.	

II. 0,8600 Substanz:

Kieselsäure	0,4990	58,02	9
Kalk	0,1017	11,82	1
Talkerde	0,2339	27,19	3
Eisenoxydul	0,0097	1,12	
	0,8443	98,15.	

Das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes vom Kalk, von der Talkerde und der Kieselerde ist, wie man sieht, in beiden Analysen 1 : 3 : 9. Es ist dieses dasselbe, welches sich beim Tremolith findet, dessen Formel man $\dot{C}a\,\dddot{S}i + \dot{M}g_3\,\dddot{S}i_2$ schreibt.

Demnach scheint mir diese Art Jade ebenfalls hierher zu gehören.

Ich habe noch zur Vergleichung eine Analyse des Tremoliths vom St. Gotthard angestellt. Ich fand die Zusammensetzung:

		Verhältniss unter dem Sauerstoffgehalt:
Kieselsäure	0,5807	9
Kalk	0,1299	1
Talkerde	0,2446	3
Eisenoxydul	0,0182	
	0,9734.	

Rammelsberg hat 1843 (Handwörterbuch, I. Supplem.) eine Analyse vom Nephrit-Jade aus der Türkei mitgetheilt. Die Zusammensetzung fand er aus folgenden Resultaten:

		Sauerstoffgehalt im Verhältniss:
Kieselsäure	0,5468	2
Kalk	0,1606	
Talkerde	0,2601	
Eisenoxyd	0,0215	1
Manganoxydul	0,0139	
Glühverlust	0,0068	
	1,0097.	

Rammelsberg zieht hieraus die Formel:



$$(\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}\ \dot{Mn})_3\ \dddot{Si}_3$$

und bemerkt, dass diese die Zusammensetzung des Augits (Pyroxens) ausdrücke. Für das Verhältniss 1 : 2 fehlt in der Analyse ein wenig Kieselsäure, in der meinigen dagegen ist ein geringer Ueberschuss, wenn man dasselbe Verhältniss daraus aufzustellen sucht. Ich muss hierbei noch daran erinnern, dass schon G. Rose darauf aufmerksam gemacht hat, dass man den Amphibol, den Pyroxen, den Hypersthen und Diallag alle unter der Formel $\dot{R}_3\ \ddot{S}_2$ vereinigen könne. Diese Mineralien unterscheiden sich nur durch solche Charaktere, welche sich auf Verschiedenheiten des Druckes und der Temperatur reduciren lassen und weniger in einer verschiedenen Combination der Elemente zu suchen sind. Der orientalische Jade verdient mithin in Zukunft zu dieser Gruppe von Mineralien gezählt und als compacter Tremolith bezeichnet zu werden.

XIV.

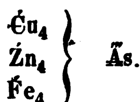
Mineralien.

Loxoklas nennt **Breithaupt** ein amerikanisches Fossil, das dem gemeinen Feldspath (Pegmatolith) auf den ersten Blick ähnlich sieht. Es ist dem Oligoklas verwandt und besitzt nach **Plattner** eine Zusammensetzung, welche auf die allgemeine Formel $\dot{R}\ \dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\ \dddot{Si}_2$ führt wie beim Oligoklas. Da aber der Oligoklas plagioklastisch ist (P auf M = 86° 45′), der Loxoklas aber orthoklastisch (P auf M = 90° 0′), so haben wir ein neues merkwürdiges Beispiel von Dimorphie. (Pogg. Ann. 1846. 3.)

Kupferblende. **Breithaupt's** Kupferblende ist für identisch mit Tennantit erklärt worden. Sie unterscheidet sich aber von diesem durch den rothen Strich und ein niedrigeres spec. Gewicht, so wie durch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung, wie folgende Vergleichung zeigt:

Tennantit nach Kudernatsch.	Kupferblende nach Plattner.
27,76 Schwefel,	28,111 Schwefel,
19,10 Arsen,	18,875 Arsen,
48,94 Kupfer,	41,070 Kupfer,
3,57 Eisen,	8,894 Zink,
Spur von Silber,	2,219 Eisen,
0,08 Quarz	0,341 Blei,
99,45.	Spuren von Antimon u. Silber
	99,510.

Setzt man nach Frankenheim $\acute{Cu}$ isomorph mit $\acute{Zn}$ und $\acute{Fe}$, so erhält man die Formel:



$$\left.\begin{array}{l}\acute{Cu}_4\\ \acute{Zn}_4\\ \acute{Fe}_4\end{array}\right\}\ \tilde{As}.$$

Die Kupferblende unterscheidet sich demnach vom Tennantit wesentlich dadurch, dass in ihr ein Theil des $\acute{Cu}$ durch $\acute{Zn}$ ersetzt ist. (Pogg. Ann. 1846. No. 3.)

XV.

Tinkal.

Die Tinkalkrystalle sind bekanntlich mit einer eigenthümlichen fettigen Substanz umgeben, über deren Natur man keine bestimmte Kenntniss hat. Einige haben geglaubt, dass die Mutterlauge, aus welcher der Tinkal krystallisirt ist, eine fettige Materie enthalte, welche dann den Krystallen adhärire. Martius fand, dass rein abgewaschene Tinkalkrystalle beim Erhitzen keine Beimischung von fettiger Substanz zeigten. Er macht darauf aufmerksam, dass bei Versendung selbst der minder kostbaren Edelsteine, Amethyste, Carneole u. s. w., die Steine, deren Verpackung in ledernen Beuteln erfolgt, mit Oel beschüttet werden, damit sich die Krystallflächen auf dem Landtransport nicht an einander abreiben. Er glaubt, dass ein ähnliches Verfahren beim Versenden der

Tinkalkrystalle angewendet werde, um das Abreiben und Zerpulvern derselben zu verhüten. (Buchn. Repert. d. Pharm. Bd. XLII. 23.)

XVI.

Analyse des Mineralwassers der St. Laurentquelle von Louèche.

Von

Pyrame Morin.

(*Annales des Mines, IV. Série, T. VII. III. Livr.* 1845.)

Die Bäder von Louèche liegen am obern Ende des Dale-Thales, auf einer kleinen Ebene am Fusse des Semmifelsens, in einer Höhe von 1413,4 M. über dem Meere. An den beiden Ufern der Dale entspringen in einer Längenausdehnung von einer Viertel-Lieue eine grosse Anzahl von Quellen, von welchen man nur die wärmeren und stärkeren, welche sämmtlich auf dem linken Ufer liegen, benutzt hat. Die ergiebigste ist die St. Laurentquelle, welche in 24 Stunden $1\frac{1}{2}$ Millionen Litres Wasser liefert. Die Temperatur dieser Quelle ist 45,25°.

Bei trockner Luft wittert in der Umgebung mehrerer Quellen ein Salzgemenge aus, welches aus schwefelsaurer Talkerde, schwefelsaurem Kalk, ein wenig kohlensaurer Talkerde und kohlensaurem Kalk besteht.

Das Wasser ist gewöhnlich klar, aber es wird oft mehrere Tage hindurch ohne wahrnehmbare Ursachen trübe, es enthält dann eine Menge sehr dünner und glänzender Schuppen in Suspension, welche Thon, schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk und kohlensaure Talkerde enthalten. Diese Erscheinung tritt oft in mehreren Quellen zugleich ein, sie scheint mit plötzlichem Barometerstandswechsel in keinem Zusammenhange zu stehen.

Das Wasser enthält aufgelösten Schleim, welcher sich nach Verlauf einer gewissen Zeit zum Theil mit dem Eisenoxyd absetzt. Vor Licht und Luftzutritt geschützt, sieht dieser Schleim schwarz aus, er nimmt aber bei Einwirkung beider eine gelbe Farbe an. Der trockne eisenoxydfreie Schleim bildet durchsichtige Häutchen,

wie getrockneter Leim, welche unter dem Mikroskope structurlos erscheinen; sie haben weder Geschmack noch Geruch. Er enthält eine stickstoffhaltige Materie. Die Asche desselben enthält Jodkalium. Wasser löst die einmal niedergeschlagene Substanz nicht wieder auf; das beste Lösungsmittel dafür ist die Essigsäure, welche sie zu einer voluminösen Gallerte auflöst.

Das Eisen ist als Oxydul darin enthalten; man kann annehmen, dass es an Kohlensäure und vielleicht auch an die organische Substanz gebunden ist. Das Wasser enthält in 1000 Grm.:

Kohlensäure	0,0047	= 3,3890 Cb. C.	gasförmig
Sauerstoff	0,0015	= 1,0545 — —	
Stickstoff	0,0145	= 11,5180 — —	
schwefelsauren Kalk	1,5200		
schwefelsaure Talkerde	0,3084		
schwefelsaures Natron	0,0502		
schwefelsaures Kali	0,0386		
schwefelsauren Strontian	0,0048		
kohlensaures Eisenoxydul	0,0103		
kohlensaure Talkerde	0,0096		
kohlensauren Kalk	0,0053		
Chlorkalium	0,0065		
Kieselsäure	0,0360		
Jodkalium, Thonerde, phosphorsaure Salze, salpetersaure Salze, Salmiak	Spuren		
Schleim	nicht bestimmt		
approximative Totalsumme	= 2,0104.		

Das spec. Gewicht der Quelle ist = 1,0023. Die Summe der festen Bestandtheile, unmittelbar durch Abdampfen im Wasserbade erhalten, ist 2,30 auf ein Kilogrm. Wasser; diese Quantität reducirt sich durch Glühen auf 1,9250 Grm.

XVII.

Baldriansäure und ein neuer Körper als Käsestoff.

Wenn man nach Liebig frischen, von Fett möglichst befreiten Käse mit seinem gleichen Gewichte Kalihydrat im Schmelzen erhält, bis sich neben Ammoniak Wasserstoffgas entwickelt, die Masse in heissem Wasser löst und mit Essigsäure schwach übersättigt, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit eine Menge feiner Nadeln ab, welche in kaltem Wasser sehr schwer-, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kali und Fällung mit Essigsäure erhält man den Körper rein weiss in seideglänzenden Nadeln, welche nach einer vorläufigen Analyse aus C_{16} N H_9 O_5 bestehen. Er verbindet sich mit Säuren, so wie er sich in Alkalien löst. Die Mutterlauge, woraus er auskrystallisirte, liefert beim Verdampfen Leucin.

Wird die geschmolzene Masse, statt mit Essigsäure, mit Weinsäure übersättigt und destillirt, so liefert sie Baldriansäure. Das Leucin, mit Kalihydrat geschmolzen, liefert im Rückstande baldriansaures Kali, so dass wahrscheinlich beim Schmelzen des Käsestoffes mit Kalihydrat die Bildung des Leucins der der Baldriansäure vorangeht. Bei längerem Schmelzen erhält man neben Baldriansäure eine reichliche Menge Buttersäure.

Protid und Erythroprotid — zwei Körper, welche Mulder bei der Einwirkung des Kali's auf Eiweiss erhielt — hat der Verf. bei Behandlung des Käsestoffes mit Kali nicht wahrgenommen und er glaubt, dass sie überhaupt nur Gemenge von Zwischenproducten gewesen sind, die je nach der Temperatur, der Dauer der Einwirkung des Alkali's u. s. w. wechseln müssen. (Ann. d. Chemie u. Pharm. Jan. 1846.)

XVIII.
Proteïnbioxyd.

Das Fibrin löst sich theilweise nach Bouchardat bei längerer Einwirkung in sehr verdünnter Salzsäure. Er nennt den löslichen Theil *Albuminose*. v. Baumhaur, welcher den Versuch Bouchardat's bestätigt fand, fällte die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und zog ihn mit Alkohol aus. Er gab die Zusammensetzung von Mulder's Proteïnbioxyd, C_{40} H_{62} N_{10} O_{14}.

Liebig hat gefunden, dass, wenn unter Proteïnbioxyd ein Körper verstanden wird, der keinen Schwefel enthält, die von B. untersuchte Substanz nicht zu den Proteïnoxyden gerechnet werden kann, da der ganze im Fibrin enthaltene Schwefelgehalt in diesem Körper unverändert enthalten ist.

L. hat endlich beobachtet, dass die Luft keinen Antheil an der Auflösung des Fibrins in Salzsäure hat. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1846. 1.)

XIX.
Schwefelgehalt des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Erbsen und des Proteïns überhaupt.

Mulder glaubt, dass das von Rochleder untersuchte Legumin, da es von R. aus einer alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällt worden, kein Legumin, sondern schwefelfreies Proteïn gewesen sei, verunreinigt durch eine Substanz, welche den Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt erniedrigte. Die Zusammensetzung des Legumins ist daher nach ihm noch unbekannt. R. fand in seinem Legumin Schwefel, nach Mulder ist in dem Legumin aus Mandeln und Erbsen kein Schwefel enthalten.

Hierüber sind von Liebig einige Bemerkungen gemacht worden. Das Legumin, welches Dumas und Cahours aus Mandeln dargestellt haben, unterscheidet sich von der aus Bohnen

dargestellten Substanz, welche Rochleder untersuchte, dadurch, dass das erste in Essigsäure löslich ist, die letztere aber nicht, so wie dadurch, dass der Stoff aus Mandeln 18 p. C., der aus Bohnen und Erbsen nur 17,78 Stickstoff enthält.

Löst man Fibrin, Albumin und Caseïn, so wie Mulder angiebt, in Kalilauge auf und fällt mit Essigsäure, so wird nach Liebig keineswegs schwefelfreies Proteïn gefällt. L. hat gefunden, dass die Auflösung sich mit Bleizucker nicht schwärzt, und dass Essigsäure keinen Schwefelwasserstoff daraus entwickelt.

Wird der durch Essigsäure erhaltene Niederschlag ausgewaschen und mit Kalilauge gekocht, so schwärzt sich die Lösung mit Bleizucker. Der Niederschlag ist demnach nicht Proteïn. Hieraus kann also nicht geschlossen werden, dass Rochleder schwefelfreies Proteïn analysirt habe.

Werden aufgequollene und feingeriebene Erbsen mit ammoniakhaltigem Wasser zum Brei angerührt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag mit Kalilauge gekocht, so erhält man beim Uebersättigen mit Säure eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, und Bleisalze geben damit Schwefelblei. Der stickstoffhaltige Bestandtheil der Erbsen, Liebig's Pflanzencaseïn, ist demnach nicht, wie Mulder behauptet, schwefelfrei. Er enthält Alles, um die Blutbildung und das Leben der Thiere zu unterhalten. Liebig glaubt, dass überhaupt die Bildungsweise des Proteïns einer neuen und gründlicheren Untersuchung bedürfe, da ihm bis jetzt die Darstellung einer schwefelfreien Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Mulder'schen Proteïns nicht gelungen ist *).

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 1846. 1.)

---

*) Dr. Laskowski, welcher sich im Giessner Laboratorium mit der Entschwefelung des Caseïns, Albumins etc. beschäftigt, hat bei jedem der durch Essigsäure aus den alkalischen Lösungen erhaltenen Niederschläge nach dem Schmelzen mit Aetzkali und dem Neutralisiren mit einer Säure Schwefelwasserstoff erhalten.

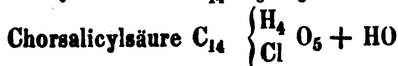
XX.

Nitranilin.

Eine für die Theorie der Chemie, zunächst für die Entscheidung über die Frage der chemischen Substitutionen sehr wichtige Arbeit ist von Muspratt und Hofmann (Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. LVII. 201) ausgeführt worden.

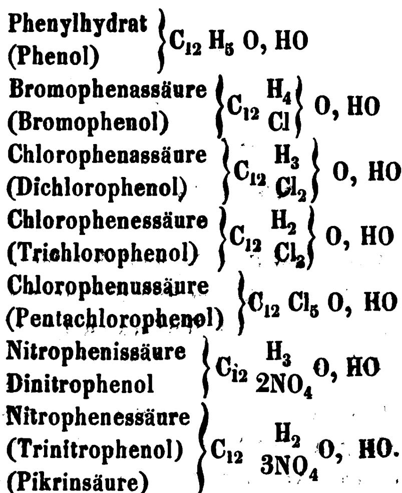
Es ist hinlänglich bekannt, dass in einer grossen Anzahl organischer Verbindungen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch eine entsprechende Anzahl von Chlor- und Bromäquivalenten ersetzt werden kann, ohne dass eine Aenderung in den Fundamentaleigenschaften der ursprünglichen Verbindung eintritt. Es gilt diess nicht nur von sauren und indifferenten Körpern, sondern auch, wie Hofmann (Ann. d. Chem. u. Ph. LIII. 1) gezeigt hat, für Körper mit basischen Eigenschaften. Dieselbe Betrachtungsweise lässt sich auch auf eine Anzahl von Producten ausdehnen, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure auf organische Körper entstehen. Viele derselben lassen sich als Substitutionsproducte betrachten, in welchen der Wasserstoff statt durch Chlor oder Brom durch eine äquivalente Menge Untersalpetersäure (salpetrige Salpetersäure) NO_4 vertreten ist. So entsprechen sich z. B.


Salicylsäure $C_{14}\ H_5\ O_5 + HO$


Chorsalicylsäure $C_{14} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right. O_5 + HO$


Nitrosalicylsäure $C_{14} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right. O_5 + HO.$

Wir haben eine merkwürdige Reihe dieser Art in den vom Phenylhydrat (Phenol) ausgehenden Verbindungen. Das Phenylhydrat Laurent's verliert unter dem Einflusse des Chlors, des Broms, der Salpetersäure Wasserstoff, welcher Aequivalent für Aequivalent durch Chlor, Brom und salpetrige Säure ersetzt werden kann, wie folgende Uebersicht zeigt:



Phenylhydrat (Phenol)	$C_{12} H_5 O, HO$
Bromophenassäure (Bromophenol)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} O, HO$
Chlorophenassäure (Dichlorophenol)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O, HO$
Chlorophenessäure (Trichlorophenol)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O, HO$
Chlorophenussäure (Pentachlorophenol)	$C_{12} Cl_5 O, HO$
Nitrophenissäure Dinitrophenol	$C_{12} \begin{matrix} H_3 \\ 2NO_4 \end{matrix} O, HO$
Nitrophenessäure (Trinitrophenol) (Pikrinsäure)	$C_{12} \begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix} O, HO.$

Alle diese Verbindungen sind Säuren.

Es kam nun darauf an, auch den Wasserstoff einer basischen Verbindung durch NO_4 zu ersetzen, ohne den chemischen Charakter derselben zu beeinträchtigen. Diess ist Muspratt und Hofmann bei dem Anilin gelungen.

Den Ausgangspunct der Versuche, welche endlich zum Ziele führten, bildete die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dinitronaphtalin und Dinitrobenzol. (D. Journ. XXXIII. 29.) Zinin fand, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphthalin ein sauerstofffreier basischer Körper bildet, welcher der Analogie nach $C_{20} H_{10} N_2$ hätte sein müssen, welcher aber zufolge der Analyse des Platindoppelsalzes $C_{10} H_5 N$ ist und deshalb den Namen Seminaphtalidin erhielt. Dinitrobenzol lieferte mit Schwefelwasserstoff aber Producte, deren weitere Untersuchung die Verf. zunächst beabsichtigten.

Dinitrobenzol erhält man nach ihnen leicht, wenn man Benzol oder Nitrobenzol in eine Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure giesst. Nach dem Sieden und Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen des Dinitrobenzols, welche mit Alkohol umkrystallisirt werden.

Sättigt man eine alkoholische Lösung von Dinitrobenzol mit Ammoniakgas, so nimmt sie eine dunkelrothe Farbe an und nach dem Ein-

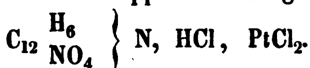
leiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefel aus. Versetzt man die Lösung nach vollendeter Einwirkung mit Salzsäure, so schlägt sich eine neue Menge Schwefel, mit etwas Dinitrobenzol gemengt, nieder und aus der filtrirten Flüssigkeit wird nun durch Kali eine braune Materie ausgeschieden, welche sich harzähnlich am Boden des Gefässes vereinigt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser löste sie sich leicht in Alkohol und Aether mit braunrother Farbe; auch von siedendem Wasser wurde der grössere Theil aufgenommen. Aus der siedenden wässrigen Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe zolllange Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Diese Krystalle, welche sich in ihren Eigenschaften ganz wesentlich von Zinin's Producte unterscheiden, stellen eine Basis dar; sie sind das Nitranilin, d. h. Anilin, worin 1 Aeq. H durch 1 Aeq. NO_4 ersetzt ist. Das durch die Bestimmung des Atomgewichts controlirte Resultat der Analyse ist $C_{12}\,H_6\,N_2\,O_4$ oder $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N$.

In kaltem Wasser ist die Base wenig löslich, reichlich in siedendem. Auch in Alkohol und Aether ist sie löslich. Durch Kali aus einer sauren Lösung gefällt, erscheint das Nitranilin in gelben Flocken, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Beim Erwärmen zeigt es einen aromatischen Geruch, der Geschmack ist brennend heiss. Stärker erhitzt, sublimirt es. Der Siedepunct liegt höher als 285°, der Schmelzpunct ungefähr bei 110°. Das Nitranilin reagirt nicht alkalisch. Es färbt Fichtenholz und die thierische Epidermis stark gelb. Mit Chlorkalklösung zeigt es nicht die charakteristische violette Färbung, welche das Anilin auszeichnet. Seine basischen Eigenschaften sind sehr schwach, Anilin treibt es aus seinen Verbindungen aus. Mit den Säuren giebt es krystallisirbare Salze, welche die Constitution der correspondirenden Anilinverbindungen besitzen. Diese Salze haben alle saure Reaction. Durch die Alkalien werden sie gelöst und das Nitranilin ausgeschieden.

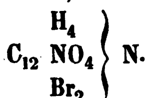
Das chlorwasserstoffsaure Nitranilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N, H\,Cl$ krystallisirt in farblosen perlmutterglänzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Schuppen. Mit Oxalsäure wurde ein saures Salz, dem sauren oxalsauren Anilin entsprechend, erhalten. Die alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsauren Sal-

zes giebt mit Platinchlorid eine in Alkohol und Wasser lösliche gelbe krystallinische Doppelverbindung:



$$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N,\ HCl,\ PtCl_2.$$

Mit Brom bildet das Nitranilin unter starker Erwärmung und Entwickelung von Bromwasserstoffsäure eine braune harzartige Masse, welche aus Alkohol krystallisirt. Sie ist wahrscheinlich Nitrodibromanilin, dem Tribromanilin entsprechend:



$$C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\NO_4\\Br_2\end{matrix}\right\}N.$$

Wir haben nun folgende Glieder der Anilinreihe:

Anilin	$C_{12}H_7\ N$
Chloranilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$
Dichloranilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$
Trichloranilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$
Chlorodibromanilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right\}N$
Bromanilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$
Dibromanilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}N$
Tribromanilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$
Nitranilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N$
Nitrodibromanilin	$C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\NO_4\\Br_2\end{matrix}\right\}N$ (?)

XXI.
Anilinharnstoff.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über das Anilin (Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. LIII. 1) hat Hofmann auf die Analogien des Anilins mit dem Ammoniak hingewiesen und u. a. auf die Existenz eines Anilinharnstoffes, d. h. eines dem anormalen cyansauren Ammoniak entsprechenden anormalen cyansauren Anilins, hingewiesen.

Das anormale cyansaure Anilin, der Anilinharnstoff, wird am leichtesten erhalten, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kali vermischt. Das cyansaure Anilin setzt sich in feinen Krystallen ab, welche die Formel $C_{14} H_8 N_2 O_2 = C_{12} H_7 N, HO, CyO$ besitzen, d. i. Harnstoff, in welchem das Ammoniak durch eine äquivalente Menge Anilin vertreten ist. Eine Umsetzung wie bei der Bildung des Harnstoffes aus Cyansäure und Ammoniak tritt hierbei ein. Alkalien scheiden aus der Verbindung kein Anilin mehr ab; bei der Einwirkung von Säuren entwickelt sich weder Cyansäure noch eins ihrer Zersetzungsproducte. (Ann. d. Chemie LVII. 266.)

XXII.
Neue Entstehungsweise der Metacetonsäure.

Gottlieb hat in den Ann. d. Chem. Bd. LII. 121 eine neue Säure unter dem Namen Metacetonsäure beschrieben, welche er durch Wirkung schmelzenden Kalihydrats auf Stärke, Gummi, Zucker und Mannit erhielt und deren Entstehung aus Metaceton er nachwies. Die Formel ist $C_6 H_5 O_3 + Aq$.

Redtenbacher hat gefunden, dass sich diese Säure auch bildet, wenn Glycerin mit Hefe unter Luftzutritt einige Monate stehen bleibt, während man die frei werdende Säure mit kohlensaurem Natron sättigt. Man zersetzt das Product durch Destillation mit Schwefelsäure, wobei man ein Destillat erhält, in welchem kleine Oelkügelchen schwimmen, welche Metacetonsäure sind, da diese

zwar leicht, dochnicht in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist. Diese Darstellungsmethode ist der aus Metaceton vorzuziehen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII. 176.)

XXIII.
Schwefelcyanäthyl.

Man erhält diese Verbindung nach Löwig, wenn eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium mit Chloräthyl gesättigt wird. Die Zersetzung erfolgt leichter im Sonnenlichte. Nach Beendigung der Einwirkung wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und dann destillirt. Das Destillat vermischt man mit dem zweifachen Volumen Aether und setzt dann so viel Wasser zu, dass sich der Aether ausscheidet, welcher das Schwefelcyanäthyl aufgelöst enthält. Man destillirt zuerst den Aether ab, fängt das zuletzt Uebergehende für sich auf und destillirt es abermals mit Wasser. Im Destillate, auf welchem Schwefelcyanäthyl in Tropfen schwimmt, löst man etwas Chlorcalcium, wodurch das Schwefelcyanäthyl als farblose Flüssigkeit ausgeschieden wird, die man abnimmt, über Chlorcalcium trocknet und nach dem Abgiessen von diesem destillirt.

Das Schwefelcyanäthyl ist eine dünnflüssige farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von süssem anisähnlichem Geschmack und durchdringendem mercaptanähnlichem Geruch. Bei 15° ist sein spec. G. dem des Wassers gleich, auch der Siedepunct liegt bei ungefähr 100°. Von wässriger Kalilauge wird es schwer zersetzt; mit weingeistiger Kalilösung gekocht, entweichen Ammoniak und Zweifach-Schwefeläthyl; wird die weingeistige Lösung verdunstet, so enthält der Rückstand kohlensaures Kali, aber kein Schwefelcyankalium. Mit weingeistiger Lösung von Einfach-Schwefelkalium giebt das Schwefelcyanäthyl Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl. Die abgedampfte Lösung, mit Säure übersättigt, giebt Schwefelcyankalium. Mit Metallsalzen giebt die weingeistige Lösung des Schwefelcyanäthyls keinen Niederschlag. Salpetersäure zersetzt die Verbindung mit Heftigkeit, es bildet sich dabei aber nur wenig Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung des Schwefelcyanäthyls ist $C_6 H_5 S_2 N$ = Ae S, Cy S oder Ae, Cy S_2.

Zum Schlusse giebt der Verf. seine Ansichten über die Constitution der Schwefelblausäure. (Pogg. Ann. d. Phys. 1846. No. 1.)

XXIV.

Milchzucker in Hühnereiern.

F. L. Winckler fand beim Oeffnen zweier weichgekochter Hühnereier, welche bereits bebrütet zu sein schienen, das Eiweiss auffallend wässrig und von süssem Geschmack. Es wurde durch Erhitzen coagulirt und dann mit Wasser ausgezogen. Beim Verdampfen des Auszugs erhielt der Verf. aus beiden Eiern gegen 8 Gran Milchzucker. Der Verf. lässt es unentschieden, ob die Milchzuckerbildung immer beim Bebrüten der Eier entstehe, oder ob die Erscheinung eine abnorme gewesen sei. (Buchn. Rep. XLII. 46.)

XXV.

Die Säure des Johannisbrodes

ist nach Redtenbacher's Untersuchung Buttersäure, die man durch Destillation mit Wasser und etwas Schwefelsäure daraus erhalten kann. 5 Pfd. geben fast ein Loth reines Buttersäurehydrat. (Ann. d. Chemie. LVII. 167.)

Literatur.

Vollständige Uebersicht der elementar-analytischen Untersuchungen organischer Substanzen, nebst Andeutung der verschiedenen Theorien über deren chemische Constitution. Aus den chemischen Journalen nach den Originalabhandlungen in systematischer Ordnung entworfen von Emil Th. Wolff, Doctor der Philosophie. Halle 1846. Eduard Anton. 8.

Annalen der Physik und Chemie von J. C. Poggendorff. Namen- und Sachregister zu den Bänden I—LX. Bearbeitet von W. Barentin. Leipzig 1845. Verlag von J. A. Barth.

XXVI.

Ueber das Atomgewicht des Chroms.

Von

N. J. Berlin.

(Aus *Wetensk. Akad. Handl.* 1845 vom Verfasser mitgetheilt.)

Man hat bis jetzt angenommen, dass das Atomgewicht dieses Metalls durch die Zahl 351,815 auszudrücken sei. Diese Zahl ist aus einem von Berzelius *) vor ungefähr 28 Jahren angestellten Versuche hergeleitet, wobei 10 Grm. salpetersaures Bleioxyd, durch neutrales chromsaures Kali zersetzt, 9,8772 chromsaures Bleioxyd lieferten und aus 10 Grm. dieses Salzes 2,425 Chromoxyd erhalten wurden. Bei Gelegenheit einer Untersuchung gewisser Chromoxydulsalze fand Péligot **), dass diese Zahl zu hoch sei und dass die richtige wahrscheinlich zwischen 335 und 325 läge. Aus dieser Ursache habe ich, auf das Verlangen das Freiherrn Berzelius, die nähere Bestimmung des Atomgewichts des Chroms, mittelst genauer Analysen der Verbindungen des Silberoxyds mit Chromsäure, versucht. Die Hauptresultate dieser Versuche sind schon ***) publicirt worden; die nähere Beschreibung derselben wird jetzt geliefert.

Die erste Sorge bei der Anstellung dieser Versuche war, chromsaures Kali in reinem Zustande zu bereiten, um durch die Decomposition desselben mittelst salpetersauren Silberoxyds die Silberverbindung frei von allen fremden Stoffen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das im Handel vorkommende saure Kalisalz mehrmals umkrystallisirt, wieder aufgelöst und mit einer Auflösung von chromsaurem Baryt in Chromsäure versetzt; die filtrirte Flüssigkeit wurde darnach mit reinem kohlensaurem Kali im Ueberschuss gemischt, zur Trockne abgedampft und die rückständige Masse wiederholt umkrystallisirt, so lange die Mutterlaugen noch eine

---

*) *Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, V.* 477.

**) *Annales de Chimie et de Physique, XII.* 528.

***) *Ofversigt af Wet. Akad. Forhandl.* 1845. 90. — Berzelius's Lehrbuch, 5. Aufl. III, S. 1206., d. J. XXXVII. 509.

Spur von kohlensaurem Kali zeigten. Das so erhaltene Salz wurde in Wasser wieder aufgelöst, durch Digestion mit chromsaurem Silberoxyd von möglicherweise anhängendem Chlor befreit und durch freiwillige Abdampfung mehrmals umkrystallisirt.

Das auf diese Art gereinigte chromsaure Kali zeigte, durch Schwefelsäure und Alkohol reducirt, keine Spur von Chlor; noch konnte eine Spur von Schwefelsäure entdeckt werden, als dasselbe, durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol reducirt, mit Barytsalz geprüft wurde.

Das für die Versuche nöthige zweifach-chromsaure Kali habe ich aus dem im Handel vorkommenden Salze bereitet durch Reinigung desselben mittelst sauren chromsauren Baryts und Silberoxyds und darauf folgender Umkrystallisirungen.

Das neutrale chromsaure Silberoxyd ist dadurch dargestellt worden, dass zu einer Auflösung des neutralen Kalisalzes eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt wurde, welches aus auf nassem Wege reducirtem und gut ausgekochtem Silber bereitet und nachher, zur Verjagung der freien Säure, geschmolzen war. Es bildet ein feines, kermesfarbenes Pulver, das, mit einem harten Körper gerieben, eine halbmetallische, grünbraune Farbe annimmt; es ist wasserfrei und schmilzt bei anfangender Rothglühhitze zu einer grünen, metallisch glänzenden, im Bruche krystallinischen Masse, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, wenn nur die Erhitzung weder in Glasgefässen noch so geschieht, dass die Flamme reducirend darauf einwirken kann. In Glasgefässen erhitzt, wird dasselbe an der Berührungsstelle schon vor + 200° theilweise zersetzt, wobei chromsaures Alkali entsteht. Durch Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen der Chlormetalle wird es augenblicklich zersetzt. In Wasserstoffgas erhitzt, wird es reducirt, wobei ein Gemisch von Chromoxyd und metallischem Silber entsteht; ist das Salz schon bis + 70 — 80° erhitzt, wenn die Einwirkung des Wasserstoffgases beginnt, dann geschieht die Reduction mit Feuererscheinung.

Das zweifach-chromsaure Silberoxyd schlägt sich als ein zinnoberrothes Pulver nieder, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali gesetzt wird; sind dabei die Auflösungen bis auf einen gewissen Grad verdünnt oder auch warm, so scheidet sich das Salz in Form kleiner, braunrother Krystallnadeln aus. In Wasser

löst sich dieses Salz kaum, erleidet aber in Berührung damit eine allmählige Zersetzung, so dass Chromsäure von dem Wasser aufgenommen wird und eine entsprechende Menge neutraler Verbindung entsteht. Es ist daher schwierig, das saure Silbersalz rein zu bereiten, wenn es nicht gelingt, dasselbe in grössern Krystallnadeln zu erhalten, welche durch schnelle Abspülung und Auspressung von Mutterlauge befreit werden können. Das Salz ist wasserfrei und kann bis über + 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; vor anfangender Rothglühhitze schmilzt es und wird, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, in ein Gemisch von Chromoxyd und neutralem Salz verwandelt, welches bei höherer Temperatur in Chromoxyd und metallisches Silber zerfällt.

Da das chromsaure Silberoxyd durch Reduction in Wasserstoffgas fünf Achtel seines Sauerstoffgehaltes verliert, habe ich zuerst versucht, das Atomgewicht des Chroms dadurch zu bestimmen, dass eine abgewogene Portion des Silbersalzes in einem Strome von Wasserstoffgas gelinde erhitzt, das Wasserstoffgas, nach geschehener Reduction, durch Kohlensäuregas und dieses durch trockne Luft ausgetrieben und dann der Rückstand gewogen wurde. Fünf auf diese Art angestellte Versuche gaben für den Verlust an Sauerstoff folgende Zahlen in Procenten: 11,340; 12,049; 11,893; 11,760 und 11,952. Dem Atomgewichte 351,815 entspricht die Zahl 11,896, und dem Atomgewichte 328,38 die Zahl 12,030. Die allzu grossen Abweichungen in den gefundenen Zahlen rühren theils von der Schwierigkeit her, das Gewicht des reducirten Rückstandes genau zu bestimmen, da derselbe mit grosser Begierigkeit Gase in seinen Poren condensirt, theils davon, dass, bei der durch die Reduction entstandenen Hitze, Silberoxyd mit dem Glase der Reductionsröhre zusammenschmolz, wobei zugleich chromsaures Kali gebildet wurde. Diese Methode wurde also verlassen, um so mehr, da 4 Einheiten der dritten Decimale des Sauerstoffverlustes 1 Einheit in dem Atomgewichte entsprechen, und also die Beobachtungsfehler einen allzu grossen Einfluss auf das Hauptresultat ausüben müssen.

Jetzt war nichts übrig, als den Gehalt an Silber und Chrom in dem Silbersalze zu bestimmen. Für diesen Zweck wurde in einen tarirten, langhalsigen, gläsernen Kolben eine gewisse Menge des Salzes eingelegt, das Gewicht des bei + 100° getrockneten

Salzes genau bestimmt und eine Mischung aus Chlorwasserstoffsäure und Alkohol zugesetzt. Die Reduction der Chromsäure geschah augenblicklich, so dass eine blaugrüne Auflösung von Chromchlorid nebst einem Niederschlag von Chlorsilber entstand; das Ganze wurde noch, um jede Spur von freiem Chlor zu entfernen, eine Zeit lang digerirt. Die Auflösung wurde darnach von dem Niederschlage abgezogen und dieser durch Aufgiessen und Abziehen mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Um dabei jedem Verluste, so viel möglich war, vorzubeugen, wurde folgendermaassen verfahren. Die Oeffnung des Kolbens wurde mit einem an zwei Stellen durchbohrten Kork verschlossen und durch das eine der Löcher der kürzere Schenkel eines gläsernen Hebers bis an einen gewissen Punct in die Flüssigkeit eingeführt; das zweite Loch umfasste den einen Schenkel einer rechtwinklig gebogenen Röhre, durch welche Luft mittelst Blasen mit dem Munde in den Kolben hineingepresst werden konnte, bis der Heber sich gefüllt hatte und zu wirken in Stand gesetzt war. Um aber, nachdem der Kolben durch den Heber zum grössten Theile entleert war, das Zugiessen von Wasser möglich zu machen, ohne dass die Röhren weggenommen werden mussten, wurde die kürzere Röhre mit einer andern, gleichfalls rechtwinklig gebogenen Röhre verbunden, deren längerer Schenkel, durch den Stöpsel einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flasche gehend, tief unter die Oberfläche des Wassers tauchte; durch denselben Korkstöpsel ging noch eine zweite Röhre, wodurch Luft über das Wasser in die Flasche gepresst wurde, bis eine hinreichende Menge Wasser in den Kolben übergegangen war. Das nach 7 bis 8mal wiederholtem Auf- und Abgiessen vollkommen ausgewaschene, aber durch den Zutritt des Lichts etwas geschwärzte Chlorsilber wurde mit Königswasser benetzt, an einem dunkeln Orte getrocknet, bis es schneeweiss war, nachher geschmolzen und mit dem Kolben gewogen.

Die abgezogene Auflösung von Chromchlorid wurde nebst dem Waschwasser bis auf ein kleineres Volumen abgedampft, mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss gemischt, zur Trockne verdampft und mit kochendem Wasser übergossen, dann das abgeschiedene Chromoxydhydrat auf ein Filter genommen, geglüht und gewogen. Das Filter war aus Lessebopapier, vorher gewogen und das Gewicht der Asche desselben daraus berechnet.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf die grosse Begierigkeit aufmerksam zu machen, womit Glas, auch eine ebene Fläche davon, Wasser aus der umgebenden Luft condensirt. Ein völlig trockner, über Schwefelsäure abgekühlter Glaskolben von 6—8 Unzen Inhalt nimmt, während der ersten 5 bis 10 Minuten auf der Wage, 4—5 Milligramme an Gewicht zu, weshalb, wenn eine Wägung in einem Glasgefäss ausgeführt werden soll, dasselbe so lange auf der Wage gelassen werden muss, bis ein constantes Gewicht erhalten wird.

In fünf nach angeführter Art angestellten Versuchen wurden folgende Resultate erhalten. Das in den Versuchen I, II und III angewandte Silbersalz war durch verschiedene Operationen dargestellt mit Kalisalz von verschiedenen Krystallisationen und im Ueberschuss; für den Versuch IV war dasselbe mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss niedergeschlagen. Zu dem Versuche V wurde saures chromsaures Silberoxyd in ziemlich grossen Krystallnadeln angewandt.

Vers.	Chromsaures Silberoxyd in Grm.	Gefundenes Chlorsilber.	Gefundenes Chromoxyd.
I.	4,668	4,027	1,0754
II.	3,4568	2,983	0,796
III.	2,506	2,1605	0,577
IV.	2,153	1,8555	0,4945
V.	4,3335	2,8692	1,530.

Hieraus kann das Atomgewicht des Chroms auf dreierlei Art berechnet werden, namentlich: 1) aus dem Verhältnisse zwischen den Quantitäten des angewandten Silbersalzes und des gefundenen Chlorsilbers, bei welcher Berechnungsweise indessen die Beobachtungsfehler ihren grössten Einfluss ausüben müssen, da das Atomgewicht des chromsauren Silberoxyds zuerst berechnet werden muss und die vierte Ziffer in der Zahl desselben die dritte des Hauptresultats wird; 2) aus dem Verhältnisse der angewandten Menge des Silbersalzes zu dem gefundenen Chromoxyd, nach der Gleichung $x = \frac{bc}{a-b}$, worin x = dem halben Atomgewicht des Chromoxyds, a = der Menge des Silbersalzes, b = der des Chromoxyds und c = 1599,66 oder die Zahl, welche, zu dem halben Atomgewichte des Chromoxyds addirt, das Atomgewicht

des chromsauren Silberoxyds giebt; und 3) aus dem Verhältniss zwischen den Gewichtsquantitäten des Chlorsilbers und des Chromoxyds. Die letzte Berechnungsweise giebt Zahlen, welche sowohl unter einander als mit der Mittelzahl am besten übereinstimmen.

Das Atomgewicht des Chroms, berechnet aus dem Verhältniss zwischen

(Ag = 1349,66; €l = 443,28).

Vers.	Silbersalz und Chlorsilber.	Silbersalz und Chromoxyd.	Chlorsilber und Chromoxyd.	Mittelzahl.
I.	328,67	328,838	328,80	328,769
II.	328,06	328,55	328,438	328,349
III.	330,00	328,49	328,836	329,108
IV.	330,75 *)	326,956	327,827	328,511
V.	329,155	327,437	328,047	328,211
Mittelzahl.	329,327	328,054	328,388	328,59.

Das arithmetische Mittel dieser 15 Zahlen ist also 328,59, welches sowohl von der in Berzelius's Jahresbericht aufgenommenen Zahl 328,38, als von der in dessen *Tabulae atomicae* aufgenommenen 328,87 **) so wenig abweicht, dass darum wohl keine Aenderung nöthig ist, um so weniger, da die Art der Versuche kaum erlaubt, dass die erste Decimale, vielleicht kaum die dritte Ziffer der Atomgewichtszahl, als mit Sicherheit bestimmt angesehen werden kann.

Die aus dem Versuche IV hergeleiteten Zahlen sind zwar sowohl unter einander als von den übrigen so abweichend, dass sie nicht in der Rechnung mit aufgenommen werden sollten; indessen, obgleich, wenn dieselben wegfielen, die Mittelzahlen einer jeden Versuchsreihe ein besseres Ansehen erhalten würden, üben sie doch auf das Endresultat so wenig Einfluss aus, dass dasselbe dann nur bis 328,61 erhöht werden würde.

Um, wenn möglich, die Ursache der Verschiedenheit zwischen diesen Resultaten und dem von Berzelius früher erhaltenen

*) In Berzelius's Lehrb. 5. Aufl. Th. III. S. 1206 ist statt dieser die Zahl 328,85 gedruckt worden; eben so findet man daselbst 2077,97 statt 2707,97, und S. 1207 ist das halbe Atomgewicht des Chromoxyds, durch fehlerhafte Kommatisirung, zehnfach vergrössert worden.

**) Soll eigentlich 328,85 sein und ist das Mittel zwischen 329,327 und 328,38.

zu finden, wurde neutrales chromsaures Kali durch salpetersaures Bleioxyd zersetzt, und umgekehrt, wobei ich zu bestimmen suchte, wie viel von dem einen Salze zur Decomposition des andern gefordert wurde. Als das Bleisalz durch chromsaures Kali niedergeschlagen wurde, erhielt ich in einem Versuche das Atomgewicht kleiner als 323; als umgekehrt das Bleisalz zu dem Kalisalze gesetzt wurde, ergab sich das Atomgewicht = 442. In beiden Fällen war also eine kleinere Quantität des Fällungsmittels angewandt worden, als die, welche der Zahl 328 entspricht. Dabei geschah zugleich, dass, als der in dem zweiten Versuche erhaltene Niederschlag auf ein Filter genommen und ausgewaschen wurde, das Waschwasser eine gelbe Farbe annahm und chromsaures Kali enthielt. Hieraus ersieht man, dass, wenigstens bei einem gewissen Concentrationsgrad der Auflösungen, eine Portion des einen oder andern Salzes mit dem chromsauren Bleioxyd ausgefällt wird.

Als eine sehr verdünnte Auflösung von chromsaurem Kali durch eine gleichfalls verdünnte Auflösung des Bleisalzes niedergeschlagen wurde, schien eine vollkommene Decomposition stattgefunden zu haben, als so viel Bleisalz hinzugekommen war, dass es dem Atomgewichte 330 entsprach.

Nun versuchte ich zu bestimmen, wie viel chromsaures Bleioxyd aus einer abgewogenen Menge des salpetersauren Salzes erhalten werden konnte, wobei sehr verdünnte Auflösungen angewandt wurden.

I. 10,0365 Grm. salpetersaures Bleioxyd gaben 9,7915 chromsaures Bleioxyd oder 97,559 Procent; hieraus wird das Atomgewicht des Chroms = 324,53 (Pb = 1294,645, N̶ = 175,06).

II. 7,899 Grm. salpetersaures Salz gaben 7,709 chromsaures oder 97,594 Procent; hieraus das Atomgewicht = 325,26.

Diese Resultate, welche von den aus den Analysen des Silbersalzes abgeleiteten etwas abweichen, dürften indessen nicht so grosses Vertrauen verdienen, theils wegen der mit dem Ausführen der Versuche verbundenen Schwierigkeiten, wobei eine grössere Menge Niederschlag aus einer grossen Quantität Flüssigkeit aufgesammelt und das Gewicht desselben durch zwei verschiedene Wägungen, in der einen sammt dem Filter, bestimmt werden musste, theils weil das chromsaure Bleioxyd in Wasser nicht ab-

solut unlöslich zu sein scheint, wenigstens kann eine Spur von chromsaurem Kali in Wasser aufgelöst sein, ohne dass eine Trübung, bei Zusatz von Bleisalz, bemerkt werden kann.

XXVII.
Ueber das Atomgewicht des Urans.

Von

Eug. Péligot.

(*Comptes rendus*, *XXII.* 487.)

In meiner letzten Arbeit über das Uran nahm ich, unter verschiedenen Modificationen, welche die Geschichte dieses Metalles erfahren musste, das Atomgewicht desselben zu 750 an, statt der Zahl 2711, welche früher das Atomgewicht des Uranoxyduls (des alten Urans) repräsentirt hatte, welches man damals als einen einfachen Körper betrachtete.

Einige Zeit später machte Ebelmen Untersuchungen über einige Verbindungen und zugleich die Resultate der Atomgewichtsbestimmung des Urans bekannt, für welches er die Zahl 742,87 annahm.

Wertheim wurde später, in einer in Mitscherlich's Laboratorium ausgeführten Arbeit, durch die Analysen des Doppelsalzes aus Uranacetat und Natronacetat, dazu veranlasst, die Zahl 746,36 anzunehmen.

Aus diesen verschiedenen Arbeiten geht klar hervor, dass das wahre Atomgewicht des Urans zwischen 740 und 750 liegt. Nimmt man die eine oder die andere Zahl an, so giebt man damit allen Verbindungen dieses Metalles die nämliche Interpretation und genügt den gegenwärtigen Anforderungen der Wissenschaft. Da Berzelius jedoch der Zahl 800 den Vorzug zu geben scheint, obwohl sie in Widerspruch mit allen des Vertrauens werthen Analysen steht, welche in den letzten Jahren mit den Verbindungen des Urans ausgeführt worden sind, so hielt ich es für interessant genug, die Atomgewichtsbestimmung dieses Metalles zum Gegenstand einer neuen Versuchsreihe zu machen.

Ich habe zu diesem Ende zwei Analysenreihen ausgeführt, die

eine mit Uranoxalat, die andere mit Acetat. Das letztere Salz hatte ich schon vor vier Jahren angewendet, um durch das Gewichtsverhältniss der Kohle und des Uranoxyds das Atomgewicht des Urans zu bestimmen.

Diese beiden Salze sind den andern Uranverbindungen vorzuziehen, da man sie mit Leichtigkeit als in Wasser wenig lösliche Krystalle erhält, die, wie es scheint, alle zu wünschenden Garantien der Reinheit geben.

Die mitzutheilenden Analysen waren darauf gerichtet, das Verhältniss der Kohle des Oxalats oder Acetats (welche als Kohlensäure gewogen wurde) und des Gewichtes des Metalles (welches als grünes Uranoxyd bestimmt wurde) festzustellen. Nach zahlreichen Versuchen bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese Methode für eine derartige Untersuchung am sichersten zu genauen Resultaten führen werde.

Der Apparat, welchen ich anwendete, besteht aus einem Verbrennungsrohr von weissem, schwer schmelzbaren Glase und 25 bis 30 Cent. Länge, welches an den Seiten ausgezogen war. Diese Röhre diente zum Verbrennen des Salzes.

Vermittelst Kautschukröhren stand dieselbe mit einem mit Luft gefüllten Reservoir in Verbindung; diese Luft wurde, ehe sie in die Verbrennungsröhre trat, zuvor völlig von Kohlensäure und Wassergas befreit. Von der andern Seite war die Röhre mit einer zweiten, längeren verbunden, welche mit Kupferoxyd gefüllt und zur völligen Umwandlung der Zersetzungsproducte des zu analysirenden Salzes in Kohlensäure bestimmt war. Die Anwendung dieser Röhre ist unerlässlich, selbst wenn man Uranoxydoxalat verbrennt, denn, im Widerspruch mit den Angaben aller chemischen Handbücher, habe ich gefunden, dass das aus diesem Salze durch Hitze entbundene Gas nicht reine Kohlensäure ist, sondern eine kleine Menge Kohlenoxyd beigemengt enthält; man erhält folglich durch diess Verfahren kein Uranoxydul, wie man diess nach Berzelius glaubte, sondern ein schwarzes Oxyd, dessen Zusammensetzung sich der der Pechblende sehr nähert. Diese Verbindung kann ferner nach den Umständen des Processes ein wenig verschieden sein, da die Uranoxyde durch Kohlenoxyd in Uranoxydul (das alte Uran) übergeführt werden.

Die mit Kupferoxyd gefüllte Röhre wird ebenfalls in einem

Verbrennungsofen an Eisendraht aufgehängt, und an ihrem freien Ende befestigt befinden sich:

1) Eine U-förmige Röhre zur Aufnahme des Wassers; der eine Arm der Röhre ist mit Chlorcalcium, der andere mit durch Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt.

2) Eine zweite U-förmige Röhre enthielt mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein. Dieselbe dient als Beweis der guten Austrocknung der Gase; sie darf also an Gewicht nicht zunehmen.

3) Ein Liebig'scher Kugelapparat, mit concentrirter Kalilösung gefüllt, zur Absorption der Kohlensäure.

4) Eine U-förmige Röhre, auf der einen Seite mit festem Kali, auf der andern mit Bimsstein, welcher mit einer Kalilösung durchtränkt worden, gefüllt. Diese Röhre dient, das Wasser und die Kohlensäure zurückzuhalten, welche die aus dem Apparate austretenden Gase noch enthalten könnten.

Dieser Apparat ist auf dasselbe Princip, wie der zur Analyse organischer Körper von Prout und Brunner bestimmte, gegründet; er hat in seiner Gesammtheit Aehnlichkeit mit dem, womit Favre das Atomgewicht des Zinks bestimmte.

Die Mengen der Salze, mit welchen ich arbeitete, waren in den sogleich mitzutheilenden Versuchen zwischen 4 und 12 Grammen.

Die analytische Methode, welche ich angewendet habe, vereinigt mehrere Bedingungen, welche nach meinem Dafürhalten der stets so schwierigen Bestimmung der Atomgewichte günstig sind. Sie erlaubt, mit einer hinreichend grossen Menge des Stoffes zu arbeiten, um alle Irrthümer zu verringern, welche vom Wägen der zu untersuchenden Substanzen herkommen können; sie hat zum Zweck, ein einfaches Verhältniss zwischen einem Körper, dessen Atomgewicht, wie man glauben darf, unwiderruflich festgestellt ist, der Kohlensäure, und zwischen dem grünen Uranoxyd zu suchen, einem Körper, dessen Zusammensetzung ebenfalls gut gekannt ist. Sie erfordert nicht, dass man den mehr oder minder trocknen Zustand der zu untersuchenden Substanz kenne, da es nicht nöthig ist, dass das Gewicht derselben bestimmt werde. Ich betrachte diesen Punct als sehr wichtig und eine der grössten Schwierigkeiten bei derartigen Untersuchungen darbietend. Endlich liefert sie das Uranoxyd in einem Medium,

welches das letztere nicht verändert, da dieses mit dem Sauerstoff der Atmosphäre bereitete Oxyd in einer mit Luft gefüllten Röhre gewogen wird. Wenn man das Uran als Oxydul bestimmt, indem man ein höheres Oxyd dieses Metalles mit Wasserstoff reducirt, so hat man eine schwierige Correction auszuführen, wenn die Röhre voll Wasserstoff bleibt; füllt man dieselbe aber wieder mit Luft, so muss man, selbst wenn die Röhre völlig erkaltet ist, eine theilweise Wiederoxydation des Oxyds fürchten.

Dieses Verfahren, welches mit grossem Vortheil für die Analyse der Mehrzahl der organischen Salze angewendet werden kann, liess mich erkennen, dass die Herstellung des Uranoxydoxalats in völliger Reinheit Schwierigkeiten darbietet, welche ich keineswegs vorhergesehen hatte und auf welche ich die Aufmerksamkeit der Chemiker lenke; diese Schwierigkeiten sind der Art, dass sie bei der Bereitung aller Körper, welche zur Aequivalentbestimmung dienen, Einfluss haben.

Das Uransalz, welches ich anwandte, um daraus durch Doppelzersetzung das Oxalat zu erhalten, enthielt keine Spur eines fremden Metalles. Es schien mir zur Darstellung des reinen Oxalats am angemessensten, bei gewöhnlicher Temperatur gemachte, nicht concentrirte Lösungen von Nitrat oder Uranchlorür anzuwenden. In diesem Zustande hat das Salz bekanntlich folgende Formel:



$$C_2\,O_3,\;U_2\,O_3,\;3HO$$

und verliert, wenn man es bei 120° trocknet, von diesem Wasser zwei Aequivalente. So bereitet, war das Salz nicht völlig rein, wie diess aus den folgenden Analysen hervorgeht.

Die in dem vorhin beschriebenen Apparate ausgeführte Verbrennung gab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlensäure	1,879	1,090	0,922	1,272
grünes Uranoxyd	5,900	3,432	2,914	3,996.

Aus diesen Versuchen leitet sich das Atomgewicht des grünen Uranoxyds mit Hülfe folgender Formel ab:

$$n : 550 = n' : x;$$

n repräsentirt das beim Experiment erhaltene Kohlensäuregewicht,

n′ das des grünen Uranoxyds,

x das Atomgewicht dieses Oxyds.

550 ist das Gewicht der Kohlensäure ($C_2\,O_4 = 150 + 400$), welches bei der Verbrennung von einem Aequivalent Oxalsäure erhalten wird.

Folgende Zahlen drücken das aus den vorstehenden Versuchen abgeleitete Atomgewicht des grünen Uranoxyds und des Urans aus:

	I.	II.	III.	IV.
Grünes Uranoxyd ($U_2O_2\frac{2}{3}$)	1726	1731	1738	1728
Uran (U)	730	732	735	730.

Diese Zahlen sind wesentlich geringer als die von Ebelmen, Wertheim und mir erhaltenen; ich musste die Ursachen dieser Differenz aufsuchen; sie konnten entweder von der von mir angewendeten Methode der Analyse, oder von der Natur des Salzes herrühren.

Das analytische Verfahren, welches ich nach der angegebenen Art eingehalten hatte, schien mir um so mehr Genauigkeit zu besitzen, als die Differenzen nicht einen Verlust, sondern einen Ueberschuss an Kohlensäure bei der Verbrennung des Uranoxydoxalats ergaben.

Was die Reinheit des Salzes betraf, so schien dieselbe, nach der Methode seiner Darstellung, nichts zu wünschen übrig zu lassen; die wiederholten Waschungen schienen vor einem Ueberschuss sowohl der Oxalsäure als auch des Uranoxydnitrats sicher zu stellen, überdiess hatten die empfindlichsten Reagentien die Gegenwart von Salpetersäure nicht nachzuweisen vermocht. Aus Besorgniss jedoch, die Reactionen möchten unzuverlässig sein, und die wahre Ursache der Abweichung zwischen unsern frühern und meinen jetzigen Analysen nicht muthmaassend, bereitete ich eine neue Quantität Oxalat, diessmal jedoch mit Oxalsäure und Chlorür, statt des Uranoxydnitrats. Nach hinreichend fortgesetztem Waschen war es mir leicht, nachzuweisen, dass nicht die geringste Spur Chlor in diesem Oxalat enthalten war.

Seine Analyse gab:

Kohlensäure	1,061
grünes Uranoxyd	3,276,

woraus man die Zahl 715 für das Atomgewicht des Urans ableitet.

Diess Salz enthielt entschieden einen Ueberschuss von Oxal-

säure, welcher in der vorstehenden Analyse 30 bis 40 Milligrammen Kohlensäure äquivalent war.

In siedendem Wasser gelöst und durch eine neue Krystallisation gereinigt, gab es:

Kohlensäure	1,476	1,223
grünes Uranoxyd	4,673	3,859

oder 1741 und 1735 für das Aequivalent dieses Oxyds, 737 und 734 für das des Urans.

Die Zusammensetzung des Salzes war demnach dieselbe wie die des zu den frühern Analysen dienenden geworden.

Ich löste nun das übrige Salz wieder in siedendem Wasser und analysirte die binnen vier und zwanzig Stunden durch Abkühlen der Flüssigkeit entstandenen Krystalle. Ich erhielt:

Kohlensäure	1,456
grünes Uranoxyd	4,649,

also 1756 als Atomgewicht des Oxyds und 745 als das des Metalles.

Der Ueberrest dieses Salzes wurde, wie oben, abermals durch eine Krystallisation gereinigt. Seine Analyse gab:

Kohlensäure	1,369
grünes Uranoxyd	4,412,

also 1772 als Atomgewicht des grünen Oxyds und 752 als das des Urans.

Diess letztere Salz nun gab nach abermaligem, nun zum vierten Male ausgeführten Umkrystallisiren aus siedendem Wasser:

Kohlensäure	2,209
grünes Uranoxyd	7,084,

also 1764 als Atomgewicht des Oxyds und 749 als das des Urans. Diese letztern Analysen bestätigen auf eine möglichst genaue Weise die Zahl 750, welche ich früher als Aequivalent des Urans angenommen habe.

Aus Besorgniss jedoch, dass diess Resultat in Folge zufälliger Umstände erhalten sei, liess ich den Ueberrest des aus Oxalsäure und Uranchlorür erhaltenen Oxalats, welches die Zahlen 737 und 734 gegeben hatte, noch 3mal umkrystallisiren.

Seine Analyse gab:	I.	II.
Kohlensäure	1,019	1,069
grünes Uranoxyd	3,279	3,447,

also 1769 und 1773 als Atomgewicht des Oxyds und 751 und 753 als das des Metalles.

Da nun aus diesen Analysen klar hervorgeht, dass man durch wiederholtes Umkrystallisiren eines Uranoxalats, welches schon alle Zeichen der Reinheit zu besitzen scheint, ein Salz erhält, welches eine wesentlich geringere Menge Oxalsäure enthält als zu Anfang, so drängte sich mir die Frage auf, ob diese Veränderung eine Grenze habe, und welches Salz als entschieden rein betrachtet werden müsse; man konnte fürchten, dass durch die wiederholten Auflösungen in beträchtlichen Mengen Wasser das Uranoxalat mehr oder minder verändert und basisch werden würde.

Um diese Frage zu entscheiden, welche um so wichtiger ist, als sie im bejahenden Falle wahrscheinlich sich auf alle Salze erstreckt, welche, wie das unsrige, in Wasser wenig löslich sind, so krystallisirte ich den Ueberrest meines Salzes, welches zur letzten Analyse gedient hatte, noch zweimal. Nachdem diess Salz also sechs Krystallisationen erfahren hatte, gab es:

Kohlensäure	1,052
grünes Uranoxyd	3,389,

also 1770 als Atomgewicht des Oxyds und 751 als das des Urans. Diese Analyse zeigt demnach, dass der Ueberrest des Salzes constant bleibt, wenn es einmal rein dargestellt ist.

Nimmt man das Mittel aus den 6 letzten Analysen, so erhält man als Atomgewicht des Urans die Zahl 750. Lässt man die am meisten abweichende Analyse, welche 745 gab, weg und nimmt aus den 5 übrigen das Mittel, so erhält man die Zahl 751.

Ich habe unter andern einige neue Analysen mit Uranacetat ausgeführt, indem ich mich mit Sorgfalt bemühte, das Oxyd als grünes Oxyd zu bestimmen. Ich erhielt folgende Resultate.

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des Uranacetats	5,061	4,601	1,869	3,817
Gewicht des grünen Oxyds	3,354	3,057	1,238	2,541

V.	VI.	VII.
10,182	4,393	2,868
6,757	2,920	1,897.

Diese Zahlen geben für das gelbe Oxyd, welches im Acetat enthalten ist, die Zahlen:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
67,54	67,68	67,51	67,84	67,63	67,74	67,44.

Das Mittel dieser Versuche ist 67,65.

Für die Kohle und das Wasser habe ich gefunden:

Kohle	11,27	11,30	11,30	11,1
Wasser	21,60	21,16	21,10	21,2.

Nimmt man nun als Aequivalent des gelben Oxyds die Zahl 1800 an (750 + 750 + 300), so enthält das Salz 11,26 Kohle und 21,09 Wasser. Sucht man nun das Verhältniss zwischen dem Oxyd und der Kohle, so erhält man die Zahl 750, wenn man 11,27, oder die Zahl 747, wenn man 11,30 annimmt. Und wenn man, was genauer scheint, mit Hülfe der ausgeführten Bestimmung des Oxyds die Essigsäure aus der Differenz berechnet, so erhält man genau die Zahl 750 als Aequivalent des Urans.

Diese Zahl, welche das 60fache des Wasserstoffatoms ist, ist gleichfalls durch die Analysen des Oxalats festgestellt; sie scheint definitiv als Aequivalent des Urans angenommen werden zu müssen.

Diese Zahl, welche wenig von der Angabe Wertheim's abweicht, entfernt sich allerdings mehr von der, welche von Ebelmen bei den zahlreichen Analysen dieses geschickten Chemikers mit Uranoxalat erhalten wurde. Aber Ebelmen hat die Schwierigkeiten in der Reindarstellung des Salzes, welche ich erfuhr, nicht bemerkt; er hat das von ihm analysirte Salz nicht vielfachen Krystallisationen unterworfen, welche nach den von mir mitgetheilten Thatsachen allein mit der Reinheit des Salzes ein constantes Verhältniss zwischen der Oxalsäure und dem Uranoxyd herbeiführen können.

XXIIIV.
Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Eisens auf nassem Wege.

Von
Fr. Margueritte.

(*Comptes rendus, XXII.* 587.)

Von den verschiedenen Arten der Analyse der Eisenerze wird besonders eine angewendet, welche in einer Nachahmung des Hohofenprocesses im Kleinen besteht. Man mischt also das Mineral mit Flussmitteln, wie sie seiner Natur entsprechen, und schmilzt es in einem Kohlentiegel bei einer hohen anhaltenden Temperatur. Man erhält so einen Eisenkönig, dessen Gewicht dazu dient, den Reichthum des Erzes zu bestimmen. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass diess Verfahren nicht sehr genau sein kann, denn die Genauigkeit des Resultates hängt von der Temperatur, bei welcher man operirt, und von den Stoffen, welche man als Zuschlag anwendet, ab, deren Wahl überdiess nicht feststehend ist.

Dazu kommt, dass das Schmelzmittel oft sehr bedeutende Mengen von Eisen zurückhält, dass das Eisenstück selbst durch Kohle, Silicium, Phosphor, Mangan, Arsenik verunreinigt sein kann, und dass zahlreiche Partien des reducirten Metalles sich oft in der Schlacke zerstreut finden. Die andere analytische Methode, nach welcher man das Mineral in einer Säure löst und das Eisenoxyd fällt, wobei man es von allen fremden Stoffen trennt, erfordert lange Zeit, besonders wenn das Mineral Phosphate enthält, und setzt von Seiten des Operirenden eine gewisse praktische Geschicklichkeit voraus, wodurch ihre Anwendung schwer und die Resultate unsicher werden. Auch können die Analysen der Mineralien, der Schlacken und des gewonnenen Eisens selten am Orte der Erzeugung vorgenommen werden.

Ich schlage deshalb eine neue Methode der Eisenbestimmung vor, welche durch ihre Genauigkeit mit Vortheil die alten Methoden vertreten und wegen ihrer schnellen und einfachen Ausführung von allen Hüttenleuten ausgeführt werden kann.

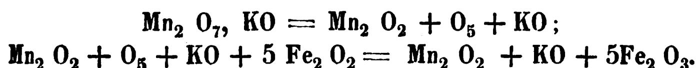
Das neue Verfahren beruht auf der Anwendung einer Normalflüssigkeit. Die Vortheile dieser Methode sind bekannt; ich erinnere hier an die Bestimmung des Silbers nach Gay-Lussac, des Kupfers nach Pelouze. Allerdings fordert die quantitative Analyse des Eisens nicht jene grosse Genauigkeit, wie das Silber und Kupfer, welche zu Münzen und andern wichtigen Legirungen verwandt werden, dennoch habe ich versucht, mich so weit irgend möglich der Genauigkeit der beiden oben genannten Processe zu nähern.

Mein Verfahren beruht auf der Wechselwirkung der Eisenoxydulsalze und des übermangansauren Kali's, indem eine gegebene Quantität Eisenoxydulsalz stets eine genau entsprechende Menge des Hypermanganats zerstört.

Hat man demnach eine Eisenoxydlösung, so darf man dieselbe nur in ein Oxydulsalz zurückführen und nun nach und nach die Normalflüssigkeit von Kali-Hypermanganat hinzufügen.

So lange noch eine Spur von Eisenoxydul höher zu oxydiren ist, wird die Farbe des Hypermanganats zerstört. Wenn aber dieser Punct erreicht ist, wird die Flüssigkeit durch die folgenden Tropfen Reagenzflüssigkeit rosenroth gefärbt. Diese Färbung zeigt das Ende der Operation an, und aus der verbrauchten Menge der Normalflüssigkeit ergiebt sich unmittelbar die Quantität des Eisens.

Diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$Mn_2\,O_7,\ KO = Mn_2\,O_2 + O_5 + KO;$$
$$Mn_2\,O_2 + O_5 + KO + 5\,Fe_2\,O_2 = Mn_2\,O_2 + KO + 5Fe_2\,O_3.$$

Es zeigt sich, dass ein Aequivalent Kali-Hypermanganat zehn Aequivalente Eisenoxydul höher oxydiren kann. Es versteht sich von selbst, dass die angewendete Eisenlösung einen Ueberschuss von Säure enthalten muss, welcher zur Auflösung des gebildeten Eisenoxyds, des Manganoxyduls und Kali's, welche durch die Zersetzung des Hypermanganats entstehen, hinreicht.

Die Ausführung dieses Verfahrens ist also auf folgende Operationen beschränkt:

1) Auflösung des Minerals in einer Säure;

2) Behandlung der eisenoxydhaltigen Lösung mit Natronsulphit, um dasselbe in Oxydulsalz zurückzuführen, und Auf-

kochen der Flüssigkeit, um die schweflige Säure wegzunehmen *).

3) Vorsichtiges Eingiessen der Normalflüssigkeit des Kali-Hypermanganats, bis rosenrothe Färbung entsteht, und Ablesen der angewandten Menge Normalflüssigkeit an der Bürette.

Es sind demnach zwei wesentliche Bedingungen festzuhalten; einmal muss man eine vollständige Reduction des Eisenoxyds bewirken, denn die Eisenoxydsalze reagiren nicht auf das Hypermanganat, und es würde deshalb alles Eisen, das als Oxyd vorhanden ist, nicht in Rechnung kommen; zweitens muss man die Flüssigkeit von der überschüssigen schwefligen Säure befreien. Der Ueberschuss der schwefligen Säure würde dem Hypermanganat Sauerstoff entziehen, um sich in Schwefelsäure umzubilden; er reagirt also wie das Eisenoxydul. Wenige Minuten Sieden vertreiben diesen Ueberschuss der schwefligen Säure.

Ein Bedenken stellte sich noch ein, ob nämlich die erzeugten Oxydulsalze sich nicht wieder sehr schnell höher oxydiren und so auf die Richtigkeit des Resultats nachtheilig zurückwirken würden.

Folgender Versuch hebt diese Besorgniss völlig.

Eine Arbeit wurde unterbrochen, wobei sie vier Stunden lang mit der Luft in Berührung blieb. Nach dieser Zeit forderte die Lösung noch genau die Quantität Probeflüssigkeit, welche die ohne Zögern mit derselben Flüssigkeit angestellten Analysen gefordert hatten. Diese Thatsache beweist, dass die stark angesäuerten Lösungen der Eisenoxydulsalze sich nur sehr langsam höher oxydiren.

Es war wichtig, zu untersuchen, ob sich in den Eisenerzen Körper befinden, welche auf das Hypermanganat zu wirken vermögen und deswegen die Angaben der Analyse irrig machen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der grössten Zahl dieser

---

*) Das Natronsulphit muss in einer, dem Zweck der Reduction entsprechenden hinreichenden Quantität angewendet werden, und es ist gut, die nöthige Menge im voraus zu wissen.

Man löst ungefähr 250 Grammen Natronsulphit in einem Litre Wasser auf und wendet diese Auflösung mittelst einer Pipette mit einer Theilung von 10 Cb. C. an. Zwei und ein halbes Gramm, welche in 10 Cb. C. der Pipette enthalten sind, sind mehr als hinreichend, um ein Gramm Eisen zu reduciren, aber dieser Ueberschuss giebt die Gewissheit, dass die Zurückführung des Eisenoxyds in Eisenoxydul vollständig erfolgt sei.

Mineralien nach verschiedenen Autoren, besonders Berthier und Karsten, so zeigt sich, dass dieselben hauptsächlich aus folgenden Körpern gebildet werden:

Eisen, Phosphorsäure,	Kobalt,
Mangan, Kalk,	Nickel,
Zink, Thonerde,	Titan,
Arsenik, Magnesia,	Chrom,
Kupfer, Kiesel,	Wolfram.

Die Gegenwart des Zinks, des Mangans, des Titans, Wolframs, der Phosphorsäure, des Kalkes, der Magnesia, Thonerde und des Kiesels ändern die Resultate meines Verfahrens nicht. Kobalt, Nickel und Chrom verhinderten, obgleich ihre Lösungen gefärbt sind, das Erkennen der charakteristischen rothen Farbe des Hypermanganats nicht.

Das Arsenik und Kupfer waren unter den angeführten Substanzen die einzigen, welche eine Störung der Analyse veranlassen konnten, denn durch den Einfluss der schwefligen Säure reducirt sich die Arseniksäure zu arseniger Säure, die Kupferoxydsalze verwandeln sich in Oxydulsalze und entziehen demzufolge dem Hypermanganat Sauerstoff.

Die Mineralien, in welchen Arsenik vorkommt, sind zwar hinsichtlich ihrer Ausbringung wenig wichtig, denn das aus ihnen gewonnene Guss- und Stabeisen ist von so schlechter Beschaffenheit, dass man es in der Regel verwirft. Indess reicht eine geringe Abänderung des Verfahrens hin, um auch diese Mineralien auf nassem Wege analysiren zu können. Man arbeitet wie gewöhnlich, nachdem man aber die Flüssigkeit zur Verjagung der überschüssigen schwefligen Säure gekocht hat, stellt man ein Stück reines Zink hinein. Das Arsenik und Kupfer werden dadurch metallisch ausgeschieden. Wenn die Auflösung beendigt ist, filtrirt man die Flüssigkeit, um Arsenik und Kupfer, welche sich später wieder oxydiren würden, abzuscheiden, und nachdem man das Filter 3 bis 4mal abgewaschen hat, schreitet man zur Anwendung der Probeflüssigkeit.

Die Bereitung der Probelösung von Kali-Hypermanganat.

Unter den verschiedenen Methoden, diess Salz zu bereiten, ist die von Wöhler angegebene die einfachste. Nach dieser schmilzt man 1 Aequivalent chlorsaures Kali, 3 Aequivalente

Kalihydrat und 3 Aequivalente Manganhyperoxyd in feinem Pulver zusammen. Man behandelt nun die erhaltene Masse mit so wenig Wasser, dass man eine möglichst concentrirte Lösung erhält, welcher man verdünnte Salpetersäure hinzufügt, bis die Farbe ein schönes Violett ist. Man filtrirt nun durch Asbest, um das Manganhyperoxyd, welches die Flüssigkeit suspendirt enthält, abzuscheiden. In diesem Zustande kann das Kali-Hypermanganat zur Analyse angewendet werden.

Das Salz ist von grosser Beständigkeit und kann lange Zeit hindurch ohne merkliche Veränderung aufbewahrt werden, wenn man es nur vor Berührung mit organischen Substanzen schützt und in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt. Um aus dieser Lösung eine Normalflüssigkeit herzustellen, wiegt man genau ein Gramm Eisen ab und wendet hierzu Claviersaitendraht an, welcher aus möglichst reinem Eisen bereitet wird. Man löst denselben in ungefähr 20 Cb. C. eisenfreier Salzsäure auf und verdünnt die Lösung mit 1 Litre gewöhnlichem Wasser.

Man giesst nun die Lösung des Hypermanganats tropfenweise hinzu, bis sich die rothe Färbung zeigt, und bemerkt die Zahl der angewendeten Theilstriche. Vermittelst dieser Zahl wird das Gewicht des Eisens in einem zu untersuchenden Mineral bestimmt.

Wenn die Lösung des Hypermanganats zu concentrirt ist, so verdünnt man sie zweckmässig mit Wasser, bis zu dem Puncte, dass 30 Cb. C. der Flüssigkeit ein Gramm Eisen anzeigen.

XXIX.

Ueber die neuen Metalle, welche von Professor Osann in dem Platinrückstande aufgefunden worden sind.

Vom

Professor *Claus* in Kasan.

(*Bulletin de St. Petersbourg.*)

In zwei umfangreichen Abhandlungen *) stellte Herr Osann

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. 1828. S. 283 u. Bd. XIV. S. 329.

drei neue Metalle, das Pluran, Ruthenium und Polin auf. Ueber die Eigenthümlichkeit der beiden erstern sprach er sich mit Bestimmtheit aus, über das Polin jedoch blieb er im Zweifel und nahm es bis auf Weiteres für Iridium an *). Durch eine spätere Arbeit **) und einen Brief von Herrn Berzelius aufmerksam gemacht, nahm er die Untersuchung des Rutheniums wieder auf, überzeugte sich, dass es ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure und Zirkonerde sei, und erklärte die Entdeckung des Rutheniums für einen Irrthum ***). Nur das Pluran blieb noch als wahrscheinlich neues Metall übrig, weil auch Berzelius diesen Körper für eine neue Substanz angesehen hatte.

So blieb dieser Gegenstand 17 Jahre hindurch ohne weitere Erörterung, bis ich im vorigen Jahre mit der Anzeige von dem Vorkommen eines neuen Metalles in den Platinrückständen auftrat. Kurz darauf erschien eine Arbeit Osann's über diese Rückstände, in welcher er sein früheres Ruthenium wieder aufstellt und erklärt, dass das von mir aufgefundene Ruthenium nichts Anderes als Polin sei.

Dieses Verfahren veranlasste mich zu einer Entgegnung in Poggendorff's Annalen, in welcher ich zur Genüge dargethan zu haben glaube, dass das Ruthenium keineswegs Polin ist. In jenem Aufsatze habe ich meine Ansichten über das Polin nicht ausgesprochen, hier halte ich es für nothwendig, nachzuweisen, dass jenes Polin höchst wahrscheinlich nur unreines Iridiumoxyd ist. Die Belege zur Beweisführung giebt mir Osann's Arbeit, welche näher zu beleuchten ich hier versuchen will.

Herr Osann behandelte seinen Rückstand zu wiederholten Malen mit Aetzkali und Salpeter in der Glühhitze und zog die geschmolzene Masse mit Wasser aus. Seine Arbeit zerfällt demnach in 2 Theile, in die Untersuchung des unlöslichen Theiles *A* und in die der Flüssigkeit *B*. Diese musste nach meinen Erfahrungen folgende Substanzen enthalten: osmiumsaures, osmigsaures, rutheniumsaures, kieselsaures, chromsaures, titansaures Kali, Thonerde und etwas Iridiumoxyd. Sie wurde mit Kohlensäure

---

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XIV. S. 351— 352.

**) „ „ Bd. XV. S. 208.

***) „ „ Bd. XV. S. 158.

gesättigt und der Destillation unterworfen. Hierbei ging Osmiumsäure über und aus der Flüssigkeit in der Retorte schieden sich ein graues Präcipitat (*E*), bestehend aus kieselsäurehaltigem Osmium-, Ruthenium- und Iridiumoxyde und Chromsäure, und ein weisser gelatinöser Körper aus; letzterer wurde sorgfältig gesammelt und für Rutheniumoxyd angesehen.

Der unlösliche Rückstand *A* enthielt nach meinen Untersuchungen eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Kali, Osmium-, Ruthenium-, Rhodium-, Platin-, Eisen- und Kupferoxyd, Kalk- und Talkerde, Kiesel-, Chrom- und Titansäure. Diesen Rückstand, dem das Präcipitat *E* beigefügt wurde, digerirte man mit einer Salzsäure, welche zur Reinigung des Rutheniumoxyds gedient hatte. Hierbei löste sich viel in der Säure auf, allein es blieben noch unaufgeschlossene Antheile von *A* zurück, welche durch öfteres Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter völlig aufgeschlossen und, unter Abscheidung eines nur geringen Rückstandes (kieselsäurehaltiges Rhodiumoxyd), in Salzsäure gelöst wurden *). Sämmtliche Lösungen wurden mit Chlorgas behandelt, wobei sie sich rothbraun färbten und ein krystallinisches schwarzes Präcipitat fallen liessen, — ein Gemenge von Iridium- und Platindoppelsalz. Die von dem Salze getrennte Lösung enthielt alle angeführten Metalloxyde im Zustande von Chloriden, sie musste noch viel Iridiumchlorid enthalten, da das in *A* vorhandene Kali nicht hinreicht, alles Iridium in das Doppelsalz überzuführen. Aus dieser Lösung erhielt nun Osann sein Polin. Ich übergehe hier die vielen Einzelheiten der Darstellungsweise, weil die Erörterung derselben zu viel Raum einnehmen würde, ohne dem Verständniss des Ganzen förderlich zu sein, ich stelle daher Osann's Verfahren nur in seinen Hauptzügen zusammen.

Die Lösung wurde mit kohlensaurem Natron vermischt, wobei Eisenoxyd, Chromoxyd, Kalkerde, etwas Talkerde, Rutheniumoxyd, Osmiumoxyd, Kieselsäure und Thonerde niederfielen, während in der Flüssigkeit alles Iridium, etwas Osmium und Ruthenium als Chloride nebst Kieselsäure und Talkerde zurückblieben. Der Niederschlag wurde der reducirenden Wirkung des Wasserstoffgases in der Glühhitze ausgesetzt und hierauf mit Salzsäure

*) Die geschmolzene Masse wurde, bevor sie in Salzsäure gelöst wurde, mit Wasser ausgelaugt.

behandelt, wobei ein metallischer Körper zurückblieb, den Osann für Rhodium angesehen hat; diese Substanz war jedoch ohne Zweifel unreines, mit Osmium, Kieselsäure und Chromoxyd vermischtes Ruthenium. Die salzsaure Lösung des mit Wasserstoffgas behandelten Niederschlags wurde nun abermals mit kohlensaurem Natron gefällt und die Flüssigkeit abfiltrirt. Aus dieser schied sich nach einiger Zeit ein geringer schwarzer Niederschlag ab, welchen Osann für ein Gemenge von Rhodium und Eisen hielt. (Er konnte, nach der Darstellungsweise zu urtheilen, nur ein Gemenge von Eisenoxyd mit Rhodiumoxyd sein; in einem solchen Falle musste aber das Präcipitat eine Farbe haben, welche heller als die des Eisenoxydhydrats ist.) Dieser schwarze Niederschlag ist aber, wie aus Osann's Reactionsversuchen hervorgeht, nichts Anderes als unreines Rutheniumoxyd gewesen.

Die mit Natron gefällten Flüssigkeiten wurden bis zum Sieden erhitzt. Hierbei lagerte sich ein dunkelgraues Pulver ab, das an den Wänden des Glases, an welchen es anhaftete, eine *violette* Farbe hatte (Kennzeichen des Iridiumoxyds). Dieses Präcipitat war das Polin Osann's.

Da es nun bekannt ist, dass das Iridiumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur vom Natron nicht gefällt, wohl aber beim Erhitzen der Lösung niedergeschlagen wird, da ferner die Flüssigkeit noch Talkerde und Kieselsäure enthielt, so ist es einleuchtend, dass bei diesem Verfahren unreines Iridiumoxyd gefällt werden musste, welches noch überdem Osmiumoxyd enthielt, da sich das Osmiumchlorid dem Iridiumsalze ganz analog verhält. Ich habe bei meinen Arbeiten mit den Mutterlaugen der Rückstandlösung ähnliche graue Niederschläge erhalten, welche sich dem Polin ähnlich verhielten und nur unreines Iridiumoxyd waren. Dieses unreine Iridiumoxyd, besonders wenn es osmiumhaltig ist, giebt mit Salzsäure übergossen und mit Chlor behandelt, ohne Anwendung von Wärme, eine so intensiv indigoblaue Flüssigkeit, dass sie mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt werden kann, ohne bemerklich von ihrer Intensität zu verlieren. Dieses Verhalten ist ganz dem des Polins gleich; allein Osann führt an, dass die Lösung des Polins in Salzsäure mit Chlorammonium kein schwerlösliches Doppelsalz gegeben habe. Diese Angabe muss auf alle Fälle aus einem Beobachtungsfehler hervorgegangen sein, denn wahrscheinlich ist die Lösung nicht gehörig concen-

trirt gewesen, was um so mehr anzunehmen ist, da das Polin nur Antheile von Iridiumoxyd enthalten hat. Mit Ausnahme dieser einzigen Reaction hat sich das Polin wie Iridiumoxyd verhalten.

Es ist überdem fast unmöglich, bei Versuchen, wie sie Herr Osann angestellt hat, mit so geringen Mengen Materials (er hatte nicht mehr als 10 Gr. Rückstand) zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. Er hat nur sehr wenig von seinen Körpern erhalten und konnte nur einige Reactionsversuche mit ihnen anstellen. Solche Versuche sind zwar sehr wichtig und zeigen uns den Weg, den wir zu verfolgen haben; jedoch sie allein sind nicht hinreichend, die Eigenthümlichkeit einer Substanz zu constatiren. Herr Osann hätte, wenn es ihm gelungen wäre, das Ruthenium vollständig zu isoliren, davon nur ein Decigramm erhalten können, denn der Platinrückstand enthält kaum mehr als 1 Procent von diesem Metalle. Welche Garantie hätte die Untersuchung einer so geringen Menge dieser Substanz für ihre Eigenthümlichkeit gewähren können?

Es bleibt nur noch übrig, einige Worte über das Pluran hinzuzufügen. Man versuche, Osann's Arbeit über diesen Gegenstand genau durchzusehen, und man wird zu einem unerwarteten Resultate gelangen. Er löste 100 Grm. Platinerz in Königswasser, wobei ein unlöslicher Rückstand blieb, dessen Menge nicht mehr als 1,8, höchstens 2 Grm. betragen konnte, denn Osann selbst giebt an und auch ich habe gefunden, dass das uralsche Platinerz nur 1,5 bis 2 % Rückstand lässt. Diese geringe Menge Rückstandes hat 4 Decigramme Pluranoxyd gegeben, folglich 22 % dieses merkwürdigen Körpers.

Ist es wohl wahrscheinlich, dass so ausgezeichneten Chemikern wie einem Berzelius und Wöhler bei ihren Untersuchungen mit dem Platinrückstande dieser Körper gänzlich entgangen sein sollte, eine Substanz, welche in so grosser Menge darin vorkommt? — Man muss gestehen, dass eine solche Annahme sehr unwahrscheinlich ist. Auch ich bin bei meiner Untersuchung sehr aufmerksam gewesen auf alle flüchtige Substanzen, welche dabei auftreten, allein mit Ausnahme von Osmiumsäure und Chlorkiesel habe ich keinen bemerken können.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass bei der ersten Untersuchung Osann's ein ganz ungewöhnlicher Zufall influirt haben

muss, und dass das Pluran, wenn es ein eigenthümlicher Stoff ist, kein Bestandtheil des Platinerzes sein kann.

Am Schlusse seiner Abhandlung giebt Herr Osann noch folgende Zusammensetzung des Platinrückstandes an:

25 Osmium,
25 Iridium,
25 Ruthenium,
25 Theile bestehend aus Kieselerde, Eisen, Platin, Kupfer, Rhodium
100.

Hier fehlen Polin und Pluran, so wie das in grosser Menge vorkommende Chromoxyd, welches von Herrn Osann gar nicht bemerkt worden ist. Obgleich diese Zusammenstellung, wie der Verfasser selbst zugiebt, ziemlich willkührlich ist, so glaubt er doch der Wahrheit sich genähert zu haben. Aus Allem geht aber ganz unläugbar hervor, dass Herr Osann damals keineswegesmit seinem Gegenstande so vertraut war, wie es die Schwierigkeit der Untersuchung erheischte.

XXX.

Ueber das von Böttger angegebene Verfahren *) zur Wiedergewinnung des Goldes aus der Goldcyankaliumlösung, welche durch den Gebrauch fast erschöpft worden ist.

Von
R. Redtel,
Chemiker an der Goldscheideanstalt zu Frankfurt a. M.

Seit vielen Jahren schon habe ich mich öfter in dem Falle befunden, sowohl für mich, als auch für andere Techniker solche oben bezeichnete Flüssigkeiten verarbeiten zu müssen. Ich hatte mich hierzu früher verschiedener Methoden, als des Ausfällens aus der angesäuerten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, auf galvanischem Wege durch Zink etc., bedient, ohne jedoch sagen zu können, dass mir die angewandten Methoden in hohem

---

*) Siehe d. J. Bd. XXXVI. 317.

Grade vortheilhaft erschienen wären. Um so angenehmer war es mir daher, als Böttger die, namentlich mir so nahe liegende Methode, mit *Bleiglätte*, empfahl. Zur quantitativen Bestimmung des in den Münzwerkstätten und Goldscheideanstalten gesammelten, feingesiebten und gut gemischten Kehrichts (Krätzes) bedient man sich nämlich der Bleiglätte, und als Fluss- und Reductionsmittel der Potasche und des Kohlenpulvers. Man erhält auf diese Weise einen gold- und silberhaltigen Bleikönig, den man beliebig weiter probiren kann. Einige Male habe ich nun statt der Potasche und der Kohle nur Cyankalium angewendet und ganz gute Resultate erhalten, nur ist dasselbe zu theuer hierzu. Eben so bediene ich mich stets des Cyankaliums zur quantitativen Bestimmung des Kupfergehaltes in der Kupferasche (Kupferhammerschlag) mit grosser Bequemlichkeit. Man bringt etwas Cyankalium in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen und fügt nach und nach eine gewogene Menge Kupferasche hinzu. Die Reduction erfolgt augenblicklich und durch verstärktes Feuer schmilzt das reducirte Kupfer zu einem König. Nach diesen Erfahrungen schien mir das Böttger'sche Verfahren sehr zweckmässig, und die gemachten Versuche haben diess auch bestätigt. Wundern musste ich mich daher, als ich kürzlich in dem „*Jahrbuch für praktische Pharmacie* von Herberger u. Winckler" Bd. XII. S. 183 einen Aufsatz fand, in welchem der mit —n— bezeichnete Referent auf eine etwas spöttische Weise dieser Methode den Stab bricht, ohne aber anzugeben, ob er sie auch selber praktisch versucht habe, und ohne eine andere bessere anzugeben. Der Verfasser scheint jedoch nicht zu wissen, von welcher Bedeutung diese Flüssigkeiten bei Fabricanten sein können, und wird wohl anderer Meinung werden, wenn ich ihm sage, dass ich einmal aus solchen Flüssigkeiten sieben Ducaten fast chemisch reines Gold gewonnen habe, wobei ich die Kosten, wenn ich nämlich für Abdampfen nichts rechne, nur auf etwa 30 Kr. schätzen konnte, und für das Abdampfen hat wohl Jeder irgend eine billige Vorrichtung. — Bemerken muss ich jedoch, dass alles aus solchen Flüssigkeiten gewonnene Gold immer spröde ist und für den technischen Gebrauch mehrmals mit Salpeter umgeschmolzen werden muss, was übrigens für den Goldarbeiter eine höchst geringe Kleinigkeit ist.

XXXI.

Ueber eine neue Trennungsmethode des Kobaltes vom Mangan.

Von

Barreswill.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série,* 1846.)

In Folge der bekannten Thatsache, dass das Kobalt aus dem Grunde durch Schwefelwasserstoff nicht aus neutralen Lösungen gefällt wird, weil sich die Flüssigkeit allmählig säuert, sowie sie das Schwefelkobalt fallen lässt, suchte der Verfasser durch Vermeidung dieses Umstandes eine Trennungsmethode dieser beiden Metalle zu begründen. Er schlägt vor, eine Flüssigkeit, welche beide Metalle enthält, mit kohlensaurem Baryt zu versetzen und nun Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit zu leiten. In dem Maasse als Säure vom Kobalt frei wird, sättigt sie sich mit Baryt, und so kann man das Kobalt vollständig ausfällen. Vielleicht kann man diese Methode auch auf die Trennung von Eisen, Nickel und Zink vom Mangan anwenden.

XXXII.

Ueber eine Reihe von phosphorsauren Kobalt- und Zinkdoppelsalzen.

Von

Flores Domente.

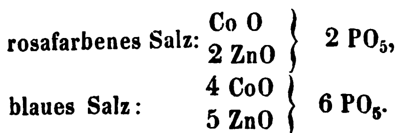
(*Journ. de Pharm. et de Chim. Avril* 1846.)

Der Verfasser machte die Bemerkung, dass, wenn man in die concentrirten Lösungen eines Gemenges von Kobalt- und Zinksalzen phosphorsaures Natron giesst, man eine Reihe von Salzen erhält, welche je nach der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeiten in der Farbe von Blau bis zum Rosenroth variiren. Diese Salze werden als krystallinische Niederschläge erhalten und

sind in Wasser unlöslich. Sie enthalten alle Zink, Kobalt und Phosphorsäure und zwar herrscht in den rosafarbenen das Zink, in den blauen das Kobalt vor. Ein *blaues Salz* erhielt der Verf. auf die Weise, dass er in eine mässig concentrirte siedende Lösung von salpetersaurem Kobalt so lange phosphorsaures Natron goss, bis die Flüssigkeit entfärbt war. Den erhaltenen Niederschlag kochte er darauf in derselben Flüssigkeit unter Zusatz von salpetersaurem Zink so lange, bis der Niederschlag krystallinisch und dunkelblau wurde. Ein zweites *rosafarbenes Salz* erhielt der Verfasser auf dieselbe Weise durch einen stärkeren Zusatz von salpetersaurem Zinkoxyd. Die Zusammensetzung dieser beiden Salze fand der Verfasser in folgenden Resultaten:

	I. *Rosafarbenes Salz.*		II. *Blaues Salz.*	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsäure	45,1	45,3	45,2	45,2
Kobaltoxyd	11,2	11,8	16,9	15,8
Zinkoxyd	27,2	25,8	21,7	21,5
Wasser	16,5	17,0	16,2	17,0-

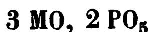
Man kann diese beiden Salze durch folgende Formeln ausdrücken:



$$\text{rosafarbenes Salz: } \left.\begin{matrix} CoO \\ 2\,ZnO \end{matrix}\right\} 2\,PO_5,$$

$$\text{blaues Salz: } \left.\begin{matrix} 4\,CoO \\ 5\,ZnO \end{matrix}\right\} 6\,PO_5.$$

Und der allgemeine Ausdruck für beide würde sich durch die Formel:



$$3\,MO,\ 2\,PO_5$$

geben lassen.

Beide Salze sind wasserhaltig, das rosafarbene enthält 6 Aeq. und das blaue 9 Aeq. Wasser. Auf 240° erhitzt, behält das rosafarbene Salz 2 Aeq. Wasser und das blaue 6 Aeq. Wasser zurück, d. h. beide Salze enthalten nach dem Trocknen bei 240° 2 Aeq. Wasser auf 3 Aeq. Basis.

Beim Erhitzen auf 240° wird das rosafarbene Salz blau und das blaue behält seine Farbe, bei stärkerem Erhitzen nimmt das

blaue eine rosenrothe Farbe an, und das rosenrothe, welches bei 240° blau wurde, nimmt bei höherer Temperatur seine ursprüngliche Farbe wieder an

---

XXXIII.

Ueber eine Verbindung des Berlinerblaues mit Ammoniak.

Von
M. Monthiers.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série, Avril* 1846.)

Wenn man eine Auflösung von Eisenchlorür mit Ammoniak versetzt und diese Flüssigkeit auf ein Filter giesst, indem man den Trichter in eine Blutlaugensalzlösung eingetaucht hat, so erhält man im ersten Momente einen ganz weissen Niederschlag, welcher sich aber an der Luft schnell bläut. Den erhaltenen Niederschlag bringt man mit weinsaurem Ammoniak in Berührung, welches das beigemengte Eisenoxydoxydul leicht in der Kälte auflöst. Man erhält das Ganze einige Stunden lang bei einer Temperatur von 60—80° und wäscht wiederholt mit destillirtem Wasser.

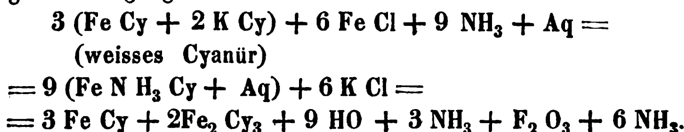
Der so erhaltene Körper hat eine violettblaue Farbe, er hinterlässt 50 p. C. Eisenoxyd beim Glühen; dieses reagirt niemals wie der Rückstand vom Berlinerblau alkalisch. Bei 100° bemerkt man Entwickelung von Blausäure durch den Geruch, und bei 160° wird er zersetzt. Kali entwickelt in der Kälte daraus Ammoniak und fällt Eisenoxyd.

Concentrirte Säuren wirken hierauf eben so wie auf das Berlinerblau, indessen ist dieses ammoniakalische Blau stets constanter. In der Kälte wird dieser Körper z. B. nicht wie das Berlinerblau in einigen Stunden, sondern erst in einigen Tagen zersetzt, und das weinsaure Ammoniak, welches das Berlinerblau auch in der Kälte löst, greift diesen Körper selbst beim Kochen nicht an.

Die Analyse dieses blauen Körpers gab die folgenden Resultate:

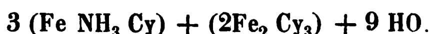
	Berechnet.	Gefunden.
Fe_7	34,8	35,0
C_{18}	19,2	19,2
N_{12}	29,8	30,1
H_{18}	3,2	3,6
O_7	12,8	12,1
	99,8	100,0.

Die Bildungsweise dieses ammoniakalischen Salzes ist dieselbe als die des gewöhnlichen Blaues, nur ist es in dem einen Falle Eisencyanür, welches gebildet wird und sich an der Luft oxydirt, und in dem andern Ammoniumcyanür. Die folgende Gleichung zeigt den Vorgang:



$$3\,(Fe\,Cy + 2\,K\,Cy) + 6\,Fe\,Cl + 9\,NH_3 + Aq =$$
(weisses Cyanür)
$$= 9\,(Fe\,N\,H_3\,Cy + Aq) + 6\,K\,Cl =$$
$$= 3\,Fe\,Cy + 2Fe_2\,Cy_3 + 9\,HO + 3\,NH_3 + F_2\,O_3 + 6\,NH_3.$$

Der Verfasser giebt diesem blauen Körper die Formel:



$$3\,(Fe\,NH_3\,Cy) + (2Fe_2\,Cy_3) + 9\,HO.$$

XXXIV.

Ueber quantitative Bestimmung des Arsens in seinen Verbindungen mit den gewöhnlichsten Metallen.

Von

A. Levol.

(*Annales de Chim. et de Phys. Avril* 1846. *III. Sér. T. XVI.*)

Auszug.

Der Verfasser machte es sich zur Aufgabe, bei den noch immer ungenügenden Bestimmungsmethoden des Arsens in den gewöhnlichsten Metallen, durch eine Reihe von Versuchen ein genaueres Verfahren ausfindig zu machen. Die Art und Weise, auf welche der Verf. zu genauen Bestimmungen dieses Metalles gelangte, stützt sich auf folgenden Versuch. Er brachte in ein gläsernes Schiffchen, welches durch Längsspaltung eines Glasrohrs und Aufrichtung der Enden desselben vor der Lampe hergestellt war, eine Quantität arsensaures Zinnoxyd, setzte das

Schiffchen in ein Glasrohr und leitete einen Strom von mit salpetersaurer Silberlösung gewaschenem Wasserstoff darüber, während das Glasrohr bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wurde. Die Metalle reducirten sich sehr leicht, das Arsen sublimirte sich zum Theil, aber unter allen Umständen enthielt das rückständige Zinn noch einen wesentlichen Antheil davon. Dieser Umstand macht das Verfahren ein wenig umständlich, indessen nicht auf Kosten der Genauigkeit. Man bestimmt nämlich das Arsen in 3 Portionen. Die erste Quantität liefert der Versuch unmittelbar in der sublimirten Menge, die zweite scheidet man aus dem Arsenwasserstoff, welchen man aus dem rückständigen arsenhaltigen Zinn nach Vollendung des Reductionsversuches beim Auflösen desselben in Salzsäure erhält, und die dritte Portion endlich erhält man durch Abfiltriren der bei dieser Lösung entstandenen Menge Wasserstoffarsen. Um alle diese Portionen zu sammeln, löst man (No. I) das sublimirte Arsen in Salpetersäure auf; den Arsenwasserstoff (No. II) leitet man, nachdem man ihn mit Kalilauge geschüttelt hat, in eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silber, fällt darauf das Silber mit einem alkalischen Chlormetall, filtrirt die Lösung, welche nun nach Lassaigne das Arsen als arsenige Säure enthält, und vereinigt sie mit der vorigen Lösung; eben so mischt man die Lösung von der arsenigen Säure dazu, welche man aus No. III durch Zersetzung des Wasserstoffarsens mit Salpetersäure erhält. Diese Gesammtlösung fällt man darauf mit Schwefelwasserstoff und wägt das Arsen als Schwefelarsen.

Die bekannte Thatsache nun, dass, wenn man arsenhaltiges Zinn, worin der Arsengehalt eine gewisse Grenze nicht übersteigt, — und der Verf. nimmt das Verhältniss von 1 Arsen auf 20 Zinn als sichere Grenze für den grössten Arsengehalt an, — in Salpetersäure löst, man eine ganz arsenfreie Lösung und nie ein arsenhaltiges Zinnoxyd erhält, benutzt der Verf., um das Arsen zu sammeln und nach Art des obigen Versuches zu behandeln. Er empfiehlt ein hierauf gegründetes Verfahren auch selbst für gerichtliche Zwecke.

Um nun möglichst allgemein das Arsen aus irgend einer Lösung, zunächst an Zinnoxyd gebunden, zu fällen, fand es der Verf. am geeignetsten, eine Lösung von sehr feinen Zinnblättchen in kalter und nicht zu conc. Salpetersäure herzustellen; diese giesst man in die salpetersauren Flüssigkeiten, welche das

Arsen als arsenige Säure oder als Arsensäure enthalten. Man braucht dann nur noch einige Minuten zu kochen, um alles Arsen, an das dadurch entstehende Zinnoxyd gebunden, vollständig auszufällen.

Wir lassen nun noch einige Beispiele der Anwendung dieser Methode auf die quantitative Scheidung des Arsens von folgenden Metallen folgen:

Aus arsenhaltigem Kupfer, woraus man nach den gewöhnlichen Methoden höchst geringe Mengen von Arsen nur schwierig, oder der Beimengung von fremden Metallen halber gar nicht in metallischer Form darstellen kann, gewinnt man dasselbe leicht dadurch, dass man die obige Lösung von salpetersaurem Zinnoxydul zur Lösung des Kupfers in Salpetersäure setzt und einige Minuten kocht. Es fällt dann arsenhaltiges Zinnoxyd nieder, welches man auf einem Filter sammelt und wovon man einen Theil reducirt und wie oben behandelt.

Aus unreinem Zinn gewinnt man das Arsen unmittelbar nach dem obigen Verfahren; man behandelt es zuerst mit Salpetersäure und reducirt dann das erhaltene Oxyd, wobei die Salpetersäure fremde Metalle in Lösung behält. Wenn das Zinn ausser Arsen kein Metall weiter enthält, so kann man es ohne Weiteres in Salzsäure lösen und das Arsen aus dem Arsenwasserstoff und Wasserstoffarsen gewinnen.

Aus Bronzen erhält man die Quantität Arsen, welche darin enthalten sein kann, wenn man das daraus erhaltene arsenhaltige Zinnoxyd wägt und dieses wie vorhin behandelt.

Auf *Antimon* liess sich das oben angegebene Verfahren nicht anwenden. Die Ursachen dieses Verhaltens liegen zum Theil in der, wenn auch geringen, Löslichkeit der beiden Metalle. Ausserdem schien sich diese Löslichkeit durch die Gegenwart des Arsens noch zu steigern.

XXXV.

Notiz über die Bestimmung des Silbers bei Gegenwart von Quecksilber.

Von

A. Levol.

(*Annales de Chim. et de Phys. Avril* 1846. *III. Série, T. XVI.*)

Nach Gay-Lussac kann man das Verfahren der Silberbestimmung, welches von ihm eingeführt ist, nicht mehr anwenden, sobald Schwefel und Quecksilber gegenwärtig sind. Für die Behandlungsweise bei Gegenwart von Schwefel hat Gay-Lussac selbst einen Ausweg gefunden, bei Gegenwart von Quecksilber schlägt der Verfasser das folgende Verfahren vor.

Man löst die zur Untersnchnng bestimmte Probe in Salpetersäure von 32° Beaumé auf, übersättigt die Auflösung mit 25 Cb.-Centim. Ammoniak und fügt dann die Normalflüssigkeit hinzu; hierauf übersättigt man mit 20 Cubikcentim. Essigsäure und verfährt weiter auf gewöhnliche Weise. Nach den Versuchen des Verfassers ist es dabei gleichgültig, ob man die Essigsäure vor oder nach dem Zusatze der Normalflüssigkeit hinzufügt. Der Verfasser erhielt noch genaue Resultate, wenn der Gehalt an Quecksilber bis auf $\frac{1}{10}$ des Silbers stieg, eine Quantität, welche gewiss grösser ist als die Mengen, welche im Silber gewöhnlich vorkommen können. Die Flüssigkeit klärte sich durch Schütteln schnell und der Niederschlag schwärzte sich im Lichte wie gewöhnliches Chlorsilber.

Der Verfasser nimmt an, dass durch den Ammoniakzusatz das von Thénard beschriebene basische salpetersaure Quecksilberoxyd-Ammoniak entstehe, über welches alle Chemiker darin übereinstimmen, dass dieses sehr leicht löslich sei und den Reagentien bedeutenden Widerstand leiste. Hierdurch erklärt er, dass das Chlor vom Kochsalz der Normalflüssigkeit sich nur auf das Silber übertrage, das entstandene Doppelsalz dadurch nicht zersetzt und somit vollständig in Auflösung bleibe. Die Essigsäure soll nur

dazu dienen, das Ammoniak zu sättigen, um das Chlorsilber aus der Auflösung in Ammoniak gefällt zu erhalten, und ist andern verdünnten Säuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, vorzuziehen.

XXXVI.

Bemerkung zu der vorhergehenden Notiz Levol's.

Von

Gay-Lussac.

(*Annal. de Chim. et de Phys. III. Série, Juin* 1846.)

Gay-Lussac prüfte das Verfahren Levol's und suchte dasselbe noch zu vereinfachen. Er erhielt bei Befolgung des von Levol angegebenen Verfahrens sehr genaue Resultate. Er änderte darauf das Verfahren so um, dass er statt der einzelnen Zusätze ohne weiteres essigsaures Ammoniak anwandte, und zwar in solcher Menge, dass die Salpetersäure, welche zur Auflösung des Silbers gedient hat, vollkommen dadurch gebunden werden konnte. Es wurden 10 Grm. essigsaures Ammoniak mit ein wenig Wasser zu in 5 Centim. Salpetersäure von 32° aufgelöstem Silber hinzugefügt. Auf das entstandene Magma wurde nun von der normalen Kochsalzlösung gegossen. Der dadurch angezeigte Silbergehalt wurde sehr genau richtig gefunden, wiewohl das Silber bis zu $\frac{1}{10}$ seines Gewichts mit Quecksilber versetzt war.

Gay-Lussac fand dann, dass essigsaures Natron dieselben Dienste that als essigsaures Ammoniak, das niederfallende Chlorsilber war quecksilberfrei und die Flüssigkeit enthielt das Quecksilber in der Auflösung.

Um endlich auszumitteln, ob der Säureüberschuss nicht etwa überflüssig sei, wurden zwei Versuche angestellt. Es wurden die einer gewissen Menge der normalen Kochsalzlösung entsprechenden Quantitäten Chlorsilber in Ammoniak gelöst und das Alkali nun in einem Falle mit Salpetersäure, in dem andern mit Essigsäure gesättigt, aber so, dass nur eine geringe Menge Säure überschüssig war. Die Fällung, wobei Essigsäure angewandt wurde, war richtig, die mit Salpetersäure erhaltene enthielt

Quecksilber. Man muss, wenn schon der eigentliche Vorgang dieser Reactionen noch nicht erklärt werden konnte, einen Ueberschuss von Mineralsäure verhüten, die Mineralsäuren müssen durch essigsaures Natron vollkommen gesättigt sein.

XXXVII.
Mergel.

Auf Liebig's Veranlassung hat Krocker mehrere Mergelarten auf ihre Bestandtheile einer genauern Prüfung unterworfen, als dieses bisher auf Agriculturchemie bezüglich geschehen ist. Man bezeichnet mit diesem Namen variirende Gemenge von Kalk, Thon und Sand, ohne auf die in geringeren Mengen darin enthaltenen Substanzen weitere Rücksicht zu nehmen. Der Verfasser fand in 7 verschiedenen Mergelarten die nachfolgenden Bestandtheile, deren Nutzen im Boden man leicht erwägen kann:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlensaurer Kalk	12,275	14,111	18,808	20,246
kohlensaure Talkerde	0,975	Spuren	1,228	3,211
Kali	0,087	0,082	0,092	0,091
Wasser	2,036	2,146	2,111	1,311
Thon, Sand und Eisenoxyd	84,525	82,830	76,827	74,325
Ammoniak	0,0045	0,0077	0,0988	0,0768

	V.	VI.	VII.
Kohlensaurer Kalk	25,176	32,143	36,066
kohlensaure Talkerde	2,223	1,544	1,106
Kali	0,105	0,101	0,163
Wasser	1,934	1,520	1,555
Thon, Sand und Eisenoxyd	69,570	64,214	60,065
Ammoniak	0,0736	0,0955	0,0579.

XXXVIII.

Chelidonsäure.

Hr. J. W. Lerch hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, Heft 3, März) eine Untersuchung über die Chelidonsäure bekannt gemacht. Die Resultate dieser Untersuchung sind in Kurzem folgende:

Die Säure kommt in *Chelidonium majus*, von Aepfelsäure begleitet, in allen Theilen der Pflanze in geringer Menge vor. Ausserdem findet sich darin noch eine andere organische Säure, welche vielleicht Fumarsäure ist. In dem jungen Kraute findet sich fast nur Aepfelsäure und zwar in solcher Menge, dass dieses zur Darstellung dieser Säure nicht unvortheilhaft befunden würde, die blühende Pflanze enthielt dagegen die grösste Menge. Die Säure ist in der Pflanze an die organischen Basen und Kalk gebunden.

Die Darstellung der Chelidonsäure ist im Wesentlichen dieselbe, welche Probst dafür angegeben hat. Man wendet den ausgepressten und gekochten Saft der Pflanze an, versetzt denselben mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Bleioxyd. Bei genügendem Zusatz von Salpetersäure erhält man dann sogleich einen krystallinischen Niederschlag des Bleisalzes der Säure, während das äpfelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure aufgelöst bleibt. Ist der Zusatz nicht genügend gewesen, so erscheint der Niederschlag schmuziggelb und flockig durch beigemengtes äpfelsaures Bleioxyd. Das Bleisalz der Chelidonsäure ist aber nur in verdünnter Salpetersäure unlöslich; setzt man daher zu viel derselben hinzu, so entsteht gar kein Niederschlag. Ein bestimmtes Maass für den Salpetersäurezusatz lässt sich bei dem verschiedenen Gehalte des Krautes an dieser Säure nicht allgemein angeben, man setzt daher lieber zu wenig hinzu, indem man die Aepfelsäure bei Darstellung der Kalksalze leicht abscheiden kann. Gleichfalls muss man mit dem Zusatze des salpetersauren Bleioxyds vorsichtig sein, denn das chelidonsaure Bleioxyd löst sich leicht in Bleisalzen.

Das so erhaltene Bleisalz enthält stets Kalkerde und ist mithin

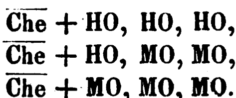
ein Doppelsalz der Chelidonsäure mit Bleioxyd und Kalkerde. Um nun die Säure hieraus rein darzustellen, fand es der Verfasser zunächst am geeignetsten, diesen Niederschlag, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und die saure Flüssigkeit mit Kalk zu sättigen. Die Flüssigkeit, welche nun das Kalksalz der Chelidonsäure fast völlig frei von äpfelsaurem Kalk enthält, liefert, wenn sie nun zur Krystallisation gebracht wird, und namentlich wenn man sie durch Kohle filtrirt hatte, das Kalksalz in wohl ausgebildeten und selbst von Farbstoff schon sehr befreiten Krystallen. Schon nach der ersten Krystallisation erschien das Salz in weissen seidenglänzenden Nadeln und war nach dem Waschen mit Wasser fast chemisch rein. Aus dem Kalksalze konnte die Säure nicht leicht rein erhalten werden, es war indessen möglich, wenn man das Kalksalz wiederholt aus verdünnter Salpetersäure krystallisiren liess, bis sie fast ohne Rückstand verbrannte. Leichter war es, die Säure aus dem reinen Kalksalze auf andere Basen zu übertragen und z. B. auf diese Weise wiederum Bleisalz darzustellen, welches mit Schwefelwasserstoff sich zerlegen liess; indessen fiel hierbei, wenn die Flüssigkeiten nicht genügend verdünnt waren, das Doppelsalz von Blei und Kalk nieder. Als das beste Verfahren empfiehlt der Verf., das Kalksalz mit kohlensaurem Ammoniak und das entstandene chelidonsaure Ammoniak darauf mit Salzsäure zu zersetzen; die Säure scheidet sich aus der kalt gesättigten Lösung sehr vollständig aus und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Krystallnadeln.

Die reine Säure wurde in ziemlich langen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, wenn die Lösung derselben allmählig abgedampft wurde; sie enthält in diesem Zustande 2 At. Krystallwasser; aus heissem Wasser krystallisirt sie mit einem At. Wasser.

Die verdünnten Säuren lösen sie nicht merklich mehr als Wasser und verändern sie nicht, conc. Schwefelsäure löst sie erst unverändert, später aber, wenn man erwärmt, färbt sie sich darin gelblich, beim Kochen endlich wird sie unter Gasentwickelung erst roth und dann weiter zersetzt. Salpetersäurehydrat wirkt fast gar nicht auf die Säure ein, mässig verdünnte oxydirt sie zu einer andern Säure unter Kohlensäureausscheidung; Oxalsäure scheint sich dabei nicht zu bilden.

An der Luft und beim Trocknen bei einer Temperatur bis 100° verwittert sie und verliert ihr Krystallwasser vollständig, ohne weitere Veränderung.

Bei 150° giebt sie wiederum Wasser ab und über 200—225° entwickelt sie durch Zersetzung reine Kohlensäure. Der Rückstand enthält eine neue Säure, welche man mit kochendem Wasser ausziehen kann. Die Säure brennt beim stärkern Erhitzen mit einer schwachen Verpuffung ab. Sie ist eine starke Säure und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf; sie verbindet sich mit allen Basen. Sie ist, wie die Mekonsäure oder Phosphorsäure, dreibasisch. Ihre Salze entsprechen folgenden Formeln:



$$\overline{Che} + HO, HO, HO,$$
$$\overline{Che} + HO, MO, MO,$$
$$\overline{Che} + MO, MO, MO.$$

Zweibasische chelidonsaure Salze.

Die zweibasischen chelidonsauren Salze entstehen immer, wenn verdünnte Lösungen von Chelidonsäure mit reinen oder kohlensauren Metalloxyden behandelt werden. Wendet man reine lösliche Oxyde an, so bildet sich leicht nebenbei auch dreibasisches Salz, die Auflösung wird dabei gelb. Kohlensaure Alkalien führen die zweibasischen Salze in der Siedehitze in dreibasische über. Die meisten zweibasischen Salze sind in Wasser löslich und krystallisiren leicht. Sie enthalten immer einige Aeq. Krystallwasser, welches bei 100° nicht weggeht, sondern einer Temperatur von 150° und darüber bedarf. Das Silbersalz ist ausnahmsweise wasserfrei und das Ammoniak verliert das Wasser bei 100°. Allgemein werden die zweibasischen Salze durch Säuren in einbasische oder saure und durch Alkalien in dreibasische Salze übergeführt. Sie sind, wenn die Basis ungefärbt ist, ungefärbt und ohne Reaction auf Lakmus.

Zweibasisch - chelidonsaures Silberoxyd.

Es wird durch Auflösen von Silberoxyd in Chelidonsäure, oder besser durch Fällung eines chelidonsauren Alkali's mit salpetersaurem Silber erhalten. Der in kalter Lösung erhaltene Niederschlag kann durch Auflösen in heissem Wasser in Krystalle

verwandelt werden. Diese sind lange seidenglänzende, dem essigsauren Silberoxyd ähnliche Nadeln. In Weingeist ist es unlöslich, es löst sich in Ammoniak und Salpetersäure, letztere zersetzt es beim Kochen. Bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu 100° schwärzt es sich nicht, und selbst bei 130° erleidet es keine weitere Veränderung; erst beim Erhitzen auf 150° wird es unter schwacher Verpuffung zersetzt. Die Analysen gaben folgendes Resultat:

	Berechnet.	Im Mittel gefunden.
C_{14}	20,64	20,48
H_3	0,74	0,78
O_{11}	21,62	21,74
AgO_2	57,00	57,00
	100,00	100,00.

Dieses Salz enthält bei Vergleichung mit den 3-basischen Salzen ein Aeq. bas. Wasser und kein Krystallwasser.

Zweibasisch-chelidonsaurer Kalk.

Diese Verbindung kommt in der Pflanze vor und ist das zur Darstellung der reinen Säure benutzte Kalksalz. Neutralisirt man die reine Säure mit kohlensaurem Kalk, so erhält man immer dieses Salz. Es ist in Weingeist etwas löslich. Es giebt sein Krystallwasser erst bei 150° ab und verwittert nicht an der Luft. Die analytischen Resultate sind folgende:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	30,44	30,68
H_8	2,90	3,04
O_{16}	46,37	46,00
CaO_2	20,29	20,28
	100,00	100,00.

Dieses Salz enthält 5 Aeq. Krystallwasser, welches bei 150° entweicht. Die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes ist folgende:

0,3025 Salz gaben 0,13 Grm. kohlensauren Kalk, = 24,24 Proc. Kalk.

Hieraus berechnet sich das Atom des bei 150° getrockneten

Salzes = 2887,5, während das nach der Formel $C_{14}\ H_2\ O_{10}$ + HO CaO, CaO berechnete 2909,0 ist.

Die Formel des wasserhaltigen, bei 100° getrockneten Salzes ist demnach: $C_{14}\ H_2\ O_{10}$ + HO, CaO, CaO + 5 Aq.

Zweibasischer chelidonsaurer Baryt

wird erhalten durch Wechselzersetzung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum. Da das Salz sehr schwer löslich ist, kann man es nicht gut durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, dagegen kann man sehr wohl die Lösung der Säure mit Barytwasser sättigen. Es erscheint, auf letzterem Wege dargestellt, krystallinisch, verliert bei 100° nichts an Gewicht, bei höherer Temperatur giebt es sein Krystallwasser ab. Seine Zusammensetzung ist:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	24,91	24,71
H_4	1,18	1,25
O_{12}	28,48	28,89
BaO	45,42	45,15
	100,00	100,00.

Atomgewicht.	
Berechnet.	Gefunden.
4213,8	4240

Die Formel des Salzes ist demnach $C_{14}\ H_2\ O_{10}$ + HO + BaO + BaO.

Zweibasisch-chelidonsaures Natron.

Durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Natron und Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren kann man es sehr leicht darstellen.

Es ist sehr leicht in heissem und in kaltem Wasser löslich und krystallisirt nur schwierig. Die Krystalle sind feine seidenglänzende Nadeln, die an der Luft langsam verwittern und 21,16 p. C. oder 7 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Das lufttrockne Salz hat die Formel $C_{14}\ H_2\ O_{10}$ + HO, NaO, NaO + 7 Aq, das Salz verlor überhaupt 21,16 p. C. Wasser, die Rechnung erfordert für 7 Aeq. Krystallwasser 21,03 p. C., davon verliert es 5 Aeq. bei 100° und die beiden übrigen bei 150—160°. Das bei 150—160° getrocknete Salz hatte folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	35,36	35,38
H_2	1,26	1,55
O_{11}	37,05	36,28
NaO_2	26,33	26,79.

Atomgewicht.	
Berechnet.	Gefunden.
2969,3	2918

Dieses bei 150° getrocknete Salz hat mithin die Zusammensetzung des Silbersalzes und seine Formel ist: $C_{14} H_2 O_{10} + HO$, NaO, NaO.

Zweibasisch-chelidonsaures Bleioxyd.

Man erhält es, wenn man die verdünnte Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Blei fällt, in krystallinischer Form. Es ist in Wasser unlöslich und schwer löslich in sehr verdünnter Salpetersäure. Es löst sich leicht in Bleisalzen und wird durch concentrirte Salpetersäure beim Erhitzen erst aufgelöst und dann zersetzt. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	20,64	20,48
H_4	0,98	1,03
O_{12}	23,58	23,81
PbO_2	54,80	54,68.

Seine Formel ist mithin $C_{14} H_2 O_{10} + HO +$ PbO, PbO + Aq.

Zweibasisch-chelidonsaures Ammoniak.

Man zersetzt die kochend heisse Auflösung des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak, das kohlensaure Ammoniak kann schliesslich überschüssig sein, es wird dadurch kein dreibas. Salz erzeugt. Aus conc. Lösung erhält man es in blendend weissen, seidenglänzenden Nadeln. Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° daraus entweicht, es verwittert an der Luft und sieht dann wie schwefelsaures Chinin aus. Bei 100° getrocknet, hat es kein Ammoniak verloren; dampft man aber seine Lösung ab, so wird die Flüssigkeit sauer, indem Ammoniak entweicht.

Bei 160° wird es zersetzt, es entweicht kohlensaures Ammoniak und im Rückstand ist eine andere Säure enthalten. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	38,53	38,37
H_{10}	4,58	4,72
O_{12}	44,04	
N_2	12,85	
	100,00.	

Das bei 100° getrocknete Salz hat daher die Formel:



$$C_{14} H_2 O_{10} + 2 NH_4 O.$$

Das krystallisirte lufttrockne Salz verlor beim Trocknen bei 100° 14,23 p. C. Krystallwasser, woraus sich für das krystallisirte Salz die Formel:



$$C_{14} H_2 O_{10} + 2NH_4 O, \ HO + 2 Aq \quad \text{ergiebt.}$$

Diese Formel giebt für den berechneten Wasserverlust bei 100° 14,18.

Dreibasische chelidonsaure Salze.

Sie haben eine gelbe Farbe und bilden sich durch Behandlung der zweibasischen mit Aetzammoniak oder einem andern reinen Alkali.

Die Salze enthalten nach dieser Behandlung 3 Aeq. Metalloxyd. Je nachdem die Salzlösung verdünnt oder concentrirt war, enthalten die Salze ihr ursprüngliches Oxyd, oder es tritt das Alkali mit ein. Setzt man z. B. zu einer nicht sehr verdünnten Lösung von zweibasisch-chelidonsaurem Kalk die berechnete Menge kohlensaures Kali, welche ebenfalls 2 Aeq. entspricht, so treten diese beiden Aeq. in die Zusammensetzung des Salzes ein, während ein Aeq. Kalk abgeschieden und ein Aeq. Kalk ebenfalls darin zurückbleibt. Verdünnt man nun die Lösung dieses Salzes, so scheidet sich das At. Kalk nicht mehr ab, während, wenn man gleich von vorn herein verdünnte Lösungen anwendet, aller Kalk abgeschieden und durch 2 At. Alkali ersetzt wird.

Behandelt man das dreibasische Kali-Kalksalz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali, so wird der Kalk vollständig durch Kali vertreten und man erhält das dreibasische Kalisalz. Kohlensaures Ammoniak scheidet den Kalk ebenfalls aus, allein

das Salz enthält dann als Basis nur die 2 Aeq. Kali. Man erhält die dreibasischen Salze anderer Basen, wenn man die mit Ammoniak versetzte Lösung der zweibasischen alkalischen Salze oder des Kalksalzes mit solchen Metallsalzen versetzt, deren Oxyde mit der Chelidonsäure ein unlösliches Salz geben. Die Lösungen müssen dabei verdünnt sein, weil sonst Doppelsalze entstehen.

Die dreibasischen Salze der Alkalien sind löslich und krystallisirbar, die mit den übrigen Metalloxyden unlöslich oder schwer löslich. Das Silbersalz ist wasserfrei, die übrigen enthalten Krystallwasser, welches sie erst bei höherer Temperatur als 100° verlieren.

Säuren nehmen daraus ein Aeq. Basis und führen sie unter Entfärbung in zweibasische Salze über. Sie werden schon nach längerer Zeit in ihren Auflösungen zersetzt, indem ein Aeq. Basis heraustritt, die alkalischen Salze ziehen Kohlensäure an, bei dem Bleisalze bildet sich ein basisches Salz. Das Silbersalz wird am leichtesten zersetzt.

Dreibasischer chelidonsaurer Baryt.

Man versetzt die Lösung des zweibasischen chelidonsauren Baryts mit Ammoniak und erwärmt; hierauf fällt man die gelbe Flüssigkeit mit Chlorbaryum und filtrirt schnell.

Das Salz stellt ein citronengelbes Pulver dar, es ist sehr schwierig in Wasser löslich und in Weingeist unlöslich. Es verändert sich an der Luft nicht und zieht keine Kohlensäure an. Es ist eins der am leichtesten darstellbaren dreibasischen Salze. Das Krystallwasser verliert es bei 100° nicht. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folgende:

	Berechnet.	Gefunden.	Atomgewicht. Berechnet.	Atomgewicht. Gefunden.
C_{14}	19,06	18,88	5508	5544
H_7	1,59	1,72		
O_{15}	27,24	27,60		
BaO_3	52,11	51,80		
	100,00	100,00.		

Die Formel dieses Salzes ist hiernach: $C_{14} H_2 O_{10} + BaO, BaO, BaO + 5$ Aq.

Dreibasisch-chelidonsaurer Kalk.

Beim Kochen des zweibasischen Salzes mit Ammoniak wird

dasselbe in dreibasisches Salz umgewandelt. Setzt man zur kalten Lösung von zweibasischem Salze Kalkwasser, so bleibt dieselbe farblos und reagirt alkalisch; erhitzt man nun bis zum Sieden, so fällt gelber dreibasisch-chelidonsaurer Kalk nieder und die alkalische Reaction verschwindet bei Wiederholung dieser Operation so lange, bis das Salz ausgefällt ist. Es ist dem so dargestellten Salze stets kohlensaurer Kalk beigemengt.

Dieses Salz ist ein gelbes Pulver, es ist in Wasser schwer, in Weingeist unlöslich. Es enthält wie das Barytsalz 5 Aeq. Krystallwasser. Die folgende Analyse wurde mit dem durch Fällung des mit Ammoniak versetzten zweibasischen chelidonsauren Natrons mit Chlorcalcium dargestellten Salze angestellt.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	28,49	28,84
H_7	2,37	2,75
O_{15}	40,67	39,53
CaO	28,48	28,88
	100,00	100,00.

Die Formel des Salzes ist also wie die des Barytsalzes: $C_{14} H_2 O_{10} + CaO, CaO, CaO + 5 Aq$.

Dreibasisch-chelidonsaures Bleioxyd.

Durch Behandlung des zweibasischen Salzes mit Ammoniak entsteht das dreibasische Salz, welches wie die übrigen eine gelbe Farbe hat.

Eine Auflösung des zweibasischen Kalksalzes lässt beim Zusatz von Bleiessig das dreibasische Salz in gelblichen Flocken fallen; es enthält in diesem Zustande 2 Aeq. Krystallwasser, durch Verlust dieses Krystallwassers wird die Farbe intensiver gelb. Bringt man die Auflösungen kochend zusammen, so entsteht sogleich ein hellgelber Niederschlag. Den erhaltenen Salzen war indessen etwas kohlensaures Bleioxyd beigemengt und die Analysen konnten in Folge dessen nicht so genau als die übrigen mit der Rechnung übereinstimmen. Die Resultate nähern sich indessen unzweifelhaft den Formeln:

Für das wasserfreie Salz $C_{14} H_2 O_{10} + PbO, PbO, PbO$,
für das wasserhaltige Salz $C_{14} H_2 O_{10} + PbO, PbO, PbO + 2 Aq$.

Dreibasisch-chelidonsaures Silberoxyd.

Durch Fällen des mit Ammoniak versetzten zweibasischen oder

unmittelbar des dreibasischen Kalksalzes mit salpetersaurem Silber erhält man es als schön gelben Niederschlag. Es verändert sich schon während des Abfiltrirens auf dem Filter, und beim Trocknen wird es durch und durch gelbbraun. Die Analysen konnten daher kein weiter bestätigendes Resultat geben. Als dagegen das mit Ammoniak versetzte zweibasische Kalksalz in conc. Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt wurde, erhielt der Verf. ein Salz, welches als Basen Kalk und Silber zugleich enthielt. Dieses Salz ist lichter gefärbt und viel beständiger. Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	19,71	19,47
H_2	0,47	0,76
O_{10}	18,78	—
AgO_2	54,46	54,04
CaO	6,58.	

Die Formel ist hiernach: $C_{14} H_2 O_{10} + CaO, AgO, AgO$.

Chelidonsaures Eisenoxyd.

Die Chelidonsäure löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung zu Oxydulsalz auf, welches sich beim Abdampfen höher oxydirt. Beim Fällen des zweibasischen Natronsalzes mit Eisenchlorid entstand ein schmuziggelber Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich war, sich aber in Säuren und in Eisenchlorid löste. Bei einer Atomgewichtsbestimmung enthielt das Salz:

	Berechnet.	Gefunden.
Wasserfreie Säure	67,48	67,31
Eisenoxyd	32,52	32,69.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $C_{14} H_2 O_{10}, Fe_2 O_3$.

Die Lösung dieses Salzes in Eisenchlorid wird allmählig dunkler, dann dunkel-schwarzbraun und undurchsichtig, später wieder fast farblos. Die Säure wird dabei verändert, eine Analyse eines aus der wieder entfärbten Flüssigkeit erhaltenen Niederschlages lehrte ein ganz anderes Verhältniss der Bestandtheile als in der Chelidonsäure kennen, die Substanz enthielt mehr Sauerstoff; wahrscheinlich wird dabei das Eisenoxyd reducirt.

Dreibasisch-chelidonsaures Kali.

Dieses Salz wird erhalten durch Versetzen des zweibasischen Salzes mit Aetzkali. Es krystallisirt und ist ohne Reaction auf Lakmus, seine Lösung wird an der Luft alkalisch, indem sie Kohlensäure anzieht und zweibasisches Salz und kohlensaures Alkali bildet. Kocht man dieses Salz mit einem Ueberschuss von Aetzkali, so kann man in der Flüssigkeit Oxalsäure nachweisen.

Einbasische Salze.

Der Verf. untersuchte nun das Natronsalz. Man erhält dieses, wenn man zweibasisch-chelidonsaures Natron mit etwa $\frac{1}{3}$ Chelidonsäure versetzt und kocht. Es krystallisirt dann aus der Flüssigkeit aus. Man erhält diese Salze ferner, wenn man verdünnte Säuren zu zweibasischen Salzen setzt. Bei stärkerem Zusatz von Säuren oder durch Auflösen im Kochen erhält man saure Salze, welche auf ein Aeq. einbasischen Salzes ein Aeq. Chelidonsäurehydrat enthalten. Die einbasischen Salze sind nicht sehr beständig, sie zersetzen sich bei öfterem Umkrystallisiren in zweibasisches Salz, welches auskrystallisirt, und in saures Salz, welches in der Lösung bleibt. Aus 3 Aeq. einbasischen Salzes werden dabei 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. zweibasisches Salz. Die einbasischen Salze sind farblos, sie krystallisiren in feinen Nadeln, haben saure Reaction und enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° nicht verlieren. Die Analyse des Natronsalzes ist folgende:

	Berechnet.	Gefunden.	Atomgewicht. Berechnet.	Atomgewicht. Gefunden.
C_{14}	34,67	34,37	3028,4	3087
H_7	2,88	3,16		
O_{15}	49,54	49,81		
NaO	12,91	12,66		
	100,00	100,00.		

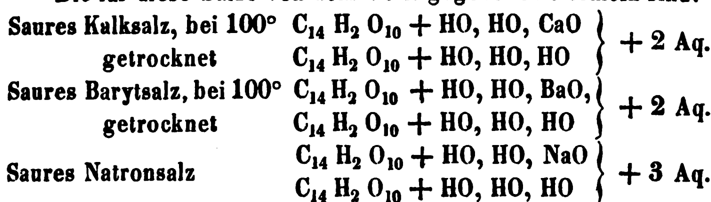
Die Formel des Salzes: $C_{14} H_2 O_{10} + HO, HO\ NaO + 3\ Aq.$

Saure Salze der Chelidonsäure

erhielt der Verf. von Kalk, Baryt und Natron, indem er die zweibasischen in der Wärme in Salzsäure löste. Sie krystallisirten in feinen Nadeln oder kleinen Schuppen, waren in Wasser löslich und reagirten sauer; sie enthalten Krystallwasser, welches wie bei

den frühern bei 100° nicht fortgeht. Sie sind bestimmte Verbindungen und können unverändert umkrystallisirt werden.

Die für diese Salze von dem Verf. gegebenen Formeln sind:



Saures Kalksalz, bei 100° getrocknet	$C_{14}\,H_2\,O_{10} + HO, HO, CaO$ $C_{14}\,H_2\,O_{10} + HO, HO, HO$	$+ 2$ Aq.
Saures Barytsalz, bei 100° getrocknet	$C_{14}\,H_2\,O_{10} + HO, HO, BaO,$ $C_{14}\,H_2\,O_{10} + HO, HO, HO$	$+ 2$ Aq.
Saures Natronsalz	$C_{14}\,H_2\,O_{10} + HO, HO, NaO$ $C_{14}\,H_2\,O_{10} + HO, HO, HO$	$+ 3$ Aq.

Ausser diesen Salzen erhielt der Verf. auch noch ein Bleisalz, welches auf ein Aeq. Säure 6 Aeq. Bleioxyd enthielt. Dieses basische Salz ist dunkler gefärbt als das dreibasische Salz.

Chelidonsäurehydrat.

Aus den bisher beschriebenen Salzen ergiebt sich für das Hydrat der Chelidonsäure die Formel $C_{14}\,H_2\,O_{10} + 3$ Aq, wobei diese 3 At. Wasser als basisches Wasser betrachtet werden müssen. Die Analysen der Säure selbst lehrten aber, dass dieses Hydrat nur in der durch freiwilliges Verdampfen der Lösung krystallisirten Säure repräsentirt wird; die bei Siedehitze erhaltene Säure enthielt nur 2 Aeq. bas. Wasser und dieselbe Quantität ist in der bei 100° getrockneten Säure enthalten. Dieser merkwürdige Umstand tritt dadurch noch mehr hervor, dass diese letztere sich mit drei Aeq. Basis verbindet, indem die zweibasischen Salze immer noch ein Aeq. bas. Wasser enthalten, welches auch noch unter Umständen durch fixe Basen vertreten werden kann. Diese Säure macht daher eine merkwürdige Ausnahme in der Beziehung, dass sie ein Aeq. Wasser schon bei 100° abgiebt. Der Verf. macht sich nach unsern jetzigen Erfahrungen die Vorstellung, dass dieses dritte, lose gebundene At. Wasser beim Sättigen mit einer Basis zuerst vertreten werde, und dass die Säure nun zunächst noch die beiden Aeq. Wasser übrig behalte, welche bei 100° nicht entweichen; in diesem Zustande entspricht sie dann der bei 100° getrockneten oder aus heissen Lösungen krystallisirten Säure, und das einbasische Natronsalz beweist dieses, denn wenn das Natron die Stelle des bei 100° austretenden Wasseratoms vertreten hat, so resultirt ein Salz, welches nun bei 100° kein Wasser weiter verlieren kann. Wird nun aber wie in den zweibasischen Salzen auch noch das zweite At. Wasser durch eine fixe Basis ersetzt,

so bleibt das erste Atom Wasser nur noch übrig, von welchem wir bei unsern jetzigen Kenntnissen annehmen müssen, dass es am festesten gebunden sei. Die Frage, ob sich durch höhere Temperatur auch noch das zweite Aeq. Wasser austreiben lasse, konnte der Verf. aus Mangel an Material noch nicht genügend entscheiden. Bis auf 150—120° erhitzt, gab die Säure kein Wasser mehr ab, wenn sie lange über Schwefelsäure getrocknet war, aber bei 210° erlitt sie dann wieder einen beträchtlichen Verlust.

Literatur.

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse zum Gebrauche im chemischen Laboratorium zu Giessen. Bearbeitet von Dr. H. Will, ausserordentl. Prof. an der Universität zu Giessen. Heidelberg, Akademische Verlagshandlung von C. F. Winter. 1846.

Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben benutzten chemischen Gifte. Von Dr. A. Duflos, ausserordentl. Prof. d. Chemie an der Univ. zu Breslau. Zweite, neu bearbeitete und wesentlich bereicherte Auflage. Breslau, Ferd. Hirt's Verlag. 1846.

Neue Beiträge zur Chemie und Physik von Dr. G. W. Osann. Mit galvanokaustischen Abbildungen. Des 1. Beitrags 5. Lieferung. Würzburg, Verlag von Voigt und Mocker. 1846.

Etymologisch-chemischer Nomenklator der neuesten einfachen und daraus zusammengesetzten Stoffe, wie auch einiger anderen chemisch-physikalischen Benennungen. Entworfen und gesammelt von D. P. H. Schmidt, Doct. phil. No. V. Lemgo und Detmold, Meyer'sche Hofbuchhandlung. 1846.

Die reine Chemie in ihren Grundzügen dargestellt von Dr. W. Delffs, ausserordentl. Prof. an der Univ. zu Heidelberg. Erster Theil: Anorganische Chemie. Zweiter Theil: Organische Chemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Kiel, Universitätsbuchhandlung. 1845.

XXXIX.

Ueber die Analyse des Schiesspulvers.

Von

R. F. Marchand.

(Schluss von der Bd. XXXII, S. 62 abgebrochenen Abhandlung.)

In dem ersten Theil dieser Abhandlung habe ich die Methoden untersucht, welche von den verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden sind, die Zusammensetzung des Schiesspulvers zu ermitteln. Ich habe gesucht, die Mängel der einzelnen Verfahrungsarten, wo ich dergleichen wahrzunehmen glaubte, nachzuweisen, und will nun die zweckmässig erscheinenden Vorschriften praktisch prüfen und daraus eine Vorschrift für die Analyse des Schiesspulvers zusammenstellen, welche den Anforderungen entspricht, mit möglichst grösster Genauigkeit, in kürzester Zeit und mit geringster Schwierigkeit die Zusammensetzung des Pulvers zu ermitteln.

I. *Bestimmung des Wassergehaltes.*

Aus den von mir angestellten Versuchen ergiebt sich, dass die Pulverkohle im Zustand der höchsten Feuchtigkeit, und bei grösster Vertheilung, im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen ausgetrocknet werden könne. (A. a. O. S. 56.)

Mit demselben Erfolge kann man sich eines vollkommen trocknen Luftstroms bedienen, den man durch eine mit dem Schiesspulver angefüllte Röhre mehrere Stunden lang leitet. Dieses Verfahren ist unbequem; einfacher ist es, den mit dem Pulver gefüllten Tiegel in einen Trockenapparat zu bringen, wie er sonst schon öfter angewendet ist, aus einer weithalsigen Flasche bestehend, an deren Stöpsel man ein Gehänge angebracht hat, in welches das Gefäss gesetzt wird. Der Boden der Flasche wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche man noch an den Wänden derselben umherschwenkt. In einer solchen

völlig trocknen Atmosphäre trocknet das Pulver sehr schnell, und vollständig *).

1) 5,612 Grm. Schiesspulver **) verloren in der Trockenflasche nach 24 Stunden an Gewicht 0,063 Grm. Nach drei Tagen war das Gewicht nicht weiter unter 5,549 gesunken; diess beträgt 1,13 % Feuchtigkeit.

2) 4,961 Grm. lufttrocknes Pulver verloren im Vacuum über Schwefelsäure nach drei Tagen 0,055 Grm. Feuchtigkeit; darauf sank das Gewicht nicht weiter; diess beträgt 1,10 % Wasser.

In Ermangelung einer Luftpumpe kann man sich daher sehr gut der Trockenflasche bedienen.

Am zweckmässigsten verfährt man, wenn man das zu untersuchende Pulver in eine eingeschliffene Stöpselflasche bringt und dasselbe lufttrocken zu den Analysen benutzt. Die Zeit über, welche zu der chemischen Untersuchung erfordert wird, lässt man die zu trocknende Pulverprobe in der Flasche und berechnet sodann die gewonnenen Resultate auf die trockne Masse ***).

II. *Bestimmung des Salpeters.*

Um den Salpeter mit Schnelligkeit und Sicherheit zu bestimmen, habe ich verschiedene Methoden angewendet. Zuerst suchte ich den Kaligehalt des Pulvers dadurch zu erfahren, dass ich das Pulver im Platintiegel mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure vermischte und bei einer Temperatur unter 200° erhielt. Das salpetersaure Kali wird zersetzt, der Schwefel entweicht zum Theil und nach einigen Stunden bleibt ein Rückstand, den man scharf erhitzen kann, ohne dass er noch detonirt. Dieser wurde in saures schwefelsaures Kali und dann auf bekannte Weise in neutrales verwandelt. 100 Theile schwefelsaures Kali entsprechen 116 Th. Salpeter.

Zuweilen explodirte die Masse noch, wenn schon alles salpe-

*) Unter einer Glocke, welche eine mit Schwefelsäure gefüllte Schale bedeckt, ist die Atmosphäre meist nicht so trocken, daher die Exsiccation nicht so vollständig.

**) Zu diesem, wie zu allen folgenden Versuchen wurde eine und dieselbe Pulversorte, hier in Halle käufliches sog. Berner Jagdpulver angewendet.

***) 2 Grammen ausgeglühter Pulverkohle wurden mit Wasser befeuchtet und in die Trockenflasche gebracht. Nach drei Tagen hatte das Gewicht sich wieder auf 2,001 Grm. vermindert.

tersaure Salz zersetzt zu sein schien, und wenn es mir auch einige Mal glückte, den Versuch ohne Unfall durchzuführen, so kann ich diese Methode doch auf keine Weise empfehlen.

Nicht viel besser war das Resultat, als ich dem Pulver eine acht- bis zehnfache Menge Salmiak zumischte, glühte und den Rückstand in schwefelsaures Kali verwandelte. Die Verluste, welche hierbei unvermeidlich eintreten, sind zu gross, um selbst bei einer sehr sorgfältigen Ausführung ein gutes Resultat zu gestatten.

Bei folgenden zwei Methoden bin ich stehen geblieben:

1) *Auslaugen und Eindampfen des Salpeters.*

Diese Methode, dem Schiesspulver durch Auswaschen zuerst den Salpeter zu entziehen, ist die fast allgemein befolgte, und es sind nur wenige Worte, welche ich hier anzuführen habe.

Das unzerriebene Pulver, 5—6 Grm., wird in einem Becherglase mit heissem Wasser übergossen und häufig umgerührt.

Nach einer Stunde filtrirt man die Lösung durch ein bei 100° oder in der Trockenflasche getrocknetes und gewogenes, 5 Zoll im Durchmesser haltendes Filter. Der Rückstand wird im Becherglase noch einige Mal mit heissem Wasser übergossen und zuletzt mit auf das Filter gebracht, wo er vollständig ausgesüsst wird.

Während des Auswaschens wird die Lösung schon eingedampft, und zwar am besten auf dem Wasserbade. Sind alle Waschwässer vereinigt und eingedampft, so schmilzt man den Salpeter in der Schale, während man diese, um Verlust durch Spritzen zu verhüten, mit einer Glasplatte bedeckt hält. Die Schalen, welche die Porcellanfabriken zu Meissen, Berlin, Sèvres herstellen, sind leicht und hinreichend gross, um hierzu angewendet werden zu können. Man wählt sie vom Gewicht zu 60 Grm., diese sind $3\frac{1}{2}$ Zoll breit und $\frac{3}{4}$ Zoll tief und fassen etwa 60 Grm. Wasser; sie sind dann nicht zu schwer für die gewöhnlichen feinen chemischen Wagen.

Der auf dem Filter gesammelte Rückstand von Schwefel und Kohle kann zur Controle in die Trockenflasche gebracht und nach einigen Tagen gewogen werden. Nach 24 Stunden wird die Wägung wiederholt und dadurch die Trockenheit der Substanz nachgewiesen, wenn das Gewicht sich nicht geändert hat.

3) 4,906 Grm. trocknes Pulver gaben 3,879 Grm. Salpeter = 79,06 %.

Der Rückstand von Kohle und Schwefel wog 1,032 Grm. = 21,03 %.

Der Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ Procent ist ein zu übersehender Beobachtungsfehler.

Die Extraction des Salpeters auf die angegebene Weise erfordert immer eine ziemlich lange Zeit; man kann die Operation sehr abkürzen, wenn man das Pulver in einen Deplacirungsapparat bringt. Eine Röhre von nebenstehender Form, 7—8 Zoll lang und $\frac{3}{4}$ Zoll breit, ist unten in der Kugel mit ein wenig Asbest verstopft; 5—6 Grm. Pulver werden darein geschüttet und mit heissem Wasser übergossen. Durch einen gut schliessenden Kork bringt man auf die Röhe eine drei Fuss lange zweite Röhre, welche man mit Wasser anfüllt. Das Auswaschen geht dadurch so schnell von Statten, dass die ganze Operation mit dem Eindampfen des Salpeters in drei Stunden vollendet ist. Hat man den Asbest hinreichend dicht eingelegt, so geht keine Kohle mit hindurch; liegt er zu dicht, so fliesst die Lösung zu langsam ab; man erneuet sodann am besten den Apparat mit der Füllung. Nach einiger Uebung schon trifft man das richtige Maass.



Will man das Gewicht des Rückstandes bestimmen, so legt man die Röhre horizontal und verbreitet durch gelindes Klopfen ihren Inhalt auf die eine Fläche der Röhre, so dass ein Luftstrom hindurch geleitet werden kann, ohne etwas mit sich fort zureissen. Ein trockner Luftstrom, durch einen Aspirator erregt, welcher Tage lang hindurch geht, und zuletzt ein längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure trocknet die Masse vollständig aus.

4) 5,549 Grm. trocknes Pulver gaben auf diese Weise 4,400 Grm. Salpeter oder 79,29 %.

5) 4,053 Grm. lufttrocknes Pulver gaben 3,172 Grm. Salpeter; von trocknem Pulver also (4,009) = 79,12 %.

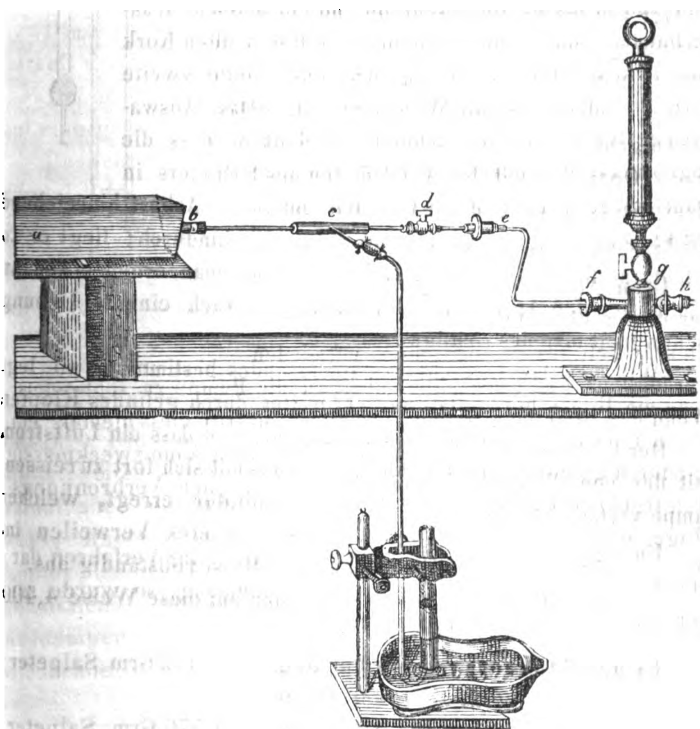
6) 5,851 Grm. lufttrocknes Pulver gaben 4,576 Grm. Salpeter, vom trocknen (5,787) = 79,07 %.

2) Bestimmung des Stickstoffes im Schiesspulver.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts im Pulver kann mit

einer so grossen Schnelligkeit und Genauigkeit ausgeführt werden, dass sie, für die Personen, welche im Besitz des erforderlichen Apparats sind, vor dem Aussüssen den Vorzug verdienen kann.

Das Verfahren, den Stickstoff in den organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, ist von Erdmann und mir früher ausführlich beschrieben worden *). Mit Hülfe des von uns angewendeten Apparats, einer gut evacuirenden Luftpumpe, einer hinreichenden Menge kohlensauren Bleioxyds und Anwendung einer frisch bereiteten, erst vorher gekochten (von Luft befreiten) Kalilauge, erhält man ganz genaue Resultate, die auf keine andere Weise eben so schnell und bequem erreicht werden können.

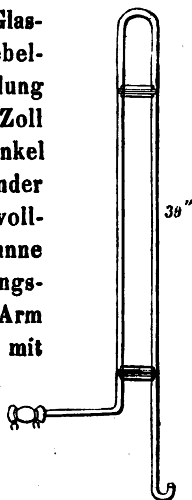


Eine kleine Abänderung an dem gewöhnlich benutzten Appa-

*) D. Journ. Bd. XIV, S. 206 und XXXVII, S. 146.

rate macht denselben bedeutend bequemer. Man kann den Kork *b* an der Verbrennungsröhre mit einer 3—4 Zoll langen Glasröhre versehen und mittelst Kautschuk-Verbindung diese an den Messingapparat anbringen.

Auf diese Weise kann man die Verbrennungsröhre leicht versiegeln und nachher aufklopfen. Ferner ist eine grosse Unbequemlichkeit, den Quecksilber-Apparat auf die Erde zu stellen, um das 30 Zoll lange Glasrohr anwenden zu können. Diesem Uebelstande begegnet man durch die Anwendung einer zuerst aufsteigenden und sodann 30 Zoll hinabsteigenden Glasröhre. Beide Schenkel sind durch kleine Korkstückchen mit einander verbunden und erhalten auf diese Weise vollkommene Festigkeit. Die Quecksilber-Wanne wird nun unmittelbar neben den Verbrennungstisch gestellt. Am Glockenhalter wird ein Arm angebracht, welcher das beim Auspumpen mit Quecksilber gefüllte Rohr vor dem Umfallen schützt.



Beim Auspumpen steigt das Quecksilber in den hinabsteigenden Schenkel auf; ein sehr heftiges Pumpen muss vermieden werden, um das Quecksilber nicht in die Pumpe zu schleudern. Wenn das Rohr lang genug gewählt ist, so tritt diess niemals ein.

Der Verbrennungsofen und das Kohlenfeuer kann zweckmässig mit der von Erdmann und mir beschriebenen Verbrennungslampe vertauscht werden.

Um zu prüfen, eine wie grosse Sicherheit das Verfahren darbietet in Beziehung auf die Salpeterbestimmung, so wurde reiner Salpeter dieser Zerlegung unterworfen.

Es besteht derselbe aus	KO	589,9
	N	175,0
	O	500,0.

Darnach enthalten 100 Th. 13,835 Th. Stickstoff.

Ein Gramm Luft nimmt bei 0° und 760 Mm. das Volumen von 769,54 Cb. C. ein; das spec. Gew. des Stickstoffs ist 0,97137.

Ein Grm. Stickstoff nimmt also das Vol. von 792,23 Cb. C. ein; daher 0,13835 Grm. das Vol. von 109,60 Cb. C.

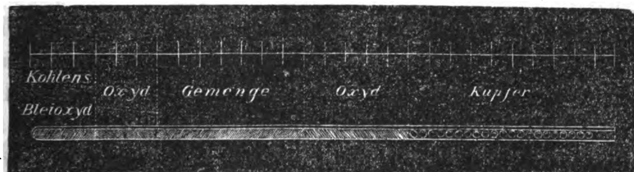
100 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. entsprechen also 0,91216 Grm. Salpeter.

7) 1,376 Grm. Salpeter wurden mit der sechsfachen Menge metallischen Kupfers gemengt und die Mischung in das Verbrennungsrohr gebracht, dessen hinteres zugeschmolzenes Ende mit kohlensaurem Bleioxyd, und dessen vorderes mit metallischem Kupfer erfüllt wurden. Das Auspumpen wurde, während die Kohlensäure sich reichlich entband, zwölf Mal wiederholt. Es wurden dabei erhalten 160 Cb. C. trocknes Stickgas bei 13° C. und 752 Mm. B., auf 0° und 760 Mm. reducirt also 151 Cb. C. *). Der Rechnung nach hätte man erhalten müssen 150,8 Cb. C.

Diese vollständige Genauigkeit zeigt hinreichend die Anwendbarkeit der Methode.

Bei dem Schiesspulver wurde die Bestimmung des Stickstoffes auf eine ganz ähnliche Weise ausgeführt.

Das fein geriebene, vorher gewogene Pulver wurde mit dem zwanzig- bis dreissigfachen Gewichte feinen Kupferoxyds *sehr innig* gemengt und dieses Gemenge in die Verbrennungsröhre ge-



bracht. Die Länge derselben beträgt 700 Mm.; davon sind 120 Millim. (circa 60 Linien) mit kohlensaurem Bleioxyd angefüllt, darauf aber ungemengtes Kupferoxyd, sodann die Mischung, ein wenig Kupferoxyd und endlich gegen 300 Millim. metallisches Kupfer, am besten aus Oxyd durch Reduction mittelst Wasserstoff gewonnen. Die Verbrennung dauert drei Viertelstunden. Das Auspumpen vor Beginnen der Verbrennung wird 10 — 12mal wiederholt.

8) 1,559 Grm. lufttrocknes Pulver gaben bei 14° C. und 756 Mm. 142 Cb. C. trocknes Stickgas, entsprechend 1,225 Grm. Salpeter, oder von trocknem Pulver 79,3 %.

*) Das Gas zeigte nicht die geringste Reaction auf Stickoxyd.

9) 1,868 Grm. desselben Pulvers bei 14,5° C. und 764 Mm. gab 168 Cb. C. trocknes Stickgas, oder 1,464 Grm. Salpeter, vom trocknen Pulver 79,2 %.

Die Uebereinstimmung ist so gross, als man sie nur irgend wünschen kann, mit dieser und den Analysen 3, 4, 5, 6.

Es ist so eben angenommen worden, dass der Stickstoffgehalt des Schiesspulvers allein von dem darin enthaltenen Salpeter herrühre; diess ist nicht ganz richtig. Die Kohle enthält eine gewisse Quantität davon gleichfalls. Die Menge desselben ist sehr gering, aber sie ist wahrnehmbar. Bei einer sorgfältigen und ausführlichen Untersuchung über die Verkohlung des Holzes habe ich gefunden, dass der Stickstoffgehalt dieser Substanz grossentheils in der Kohle zurückgehalten wird. Glüht man diese sehr scharf, so entweicht Ammoniak; diess tritt daher sehr reichlich am Schluss einer sehr vollständigen Verkohlung ein.

Der Fehler, welcher hierdurch herbeigeführt wird, kann noch nicht ein halbes Procent betragen, und somit liegt er wahrscheinlich innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers, der freilich durch ihn, im Fall eines unglücklichen Zusammentreffens, vergrössert werden kann.

Ich habe ferner versucht, den Salpeterauszug durch Platinchlorid mit einiger Schnelligkeit zu bestimmen; indessen ist, auch wenn man die Gay-Lussac'sche Fällungsmethode mit der Burette hier in einer möglichst alkoholischen Lösung vornimmt, die Operation jedenfalls langwieriger als das Eindampfen der Lösung, abgesehen davon, dass die Zusammensetzung des Platinchloridkaliums nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist. Die Versuche, welche ich über die Zusammensetzung dieses Salzes angestellt habe, gaben eine merkliche Abweichung von den bisher angenommenen. Endlich muss ich noch einmal auf die Methode zurückkommen, welche Becker vorgeschlagen hat *). Dieses Verfahren ist, auch wenn man sich der genauesten Bestimmung des spec. Gew. der Salpeterlösung bedient, dennoch nicht geeignet, die Menge des Salpeters in der Flüssigkeit zu berechnen, da die Lösung nicht in demselben Maasse, als ihr Salzgehalt zunimmt, auch an Dichtigkeit gewinnt. Die Dichtigkeit nimmt vielmehr bei grösserer Sättigung verhältnissmässig weniger zu.

*) Vergl. d. Journ. Bd. XXXII, S. 52.

III. *Bestimmung des Schwefels.*

Die Gesammtmenge des Schwefels und der Kohle ergiebt sich aus der Salpeterbestimmung. Durch directe Wägung des ausgezogenen Rückstandes wird die gefundene Zahl controlirt (An. 3). Die Menge des Schwefels kann direct bestimmt werden, oder dadurch, dass man die Menge der Kohle feststellt, der Verlust giebt sodann die Quantität des Schwefels.

Am sichersten, bei allen Analysen, ist es, alle Substanzen direct zu bestimmen, so dass die Verluste sich nicht auf einen einzigen Bestandtheil werfen. Den Schwefel aus dem Verlust zu bestimmen, ist nicht zweckmässig, weil die Bestimmung der Kohle die meisten Schwierigkeiten darbietet. Soll eine Substanz aus dem Verlust gefunden werden, so geschieht diess am besten mit der Kohle.

1) *Bestimmung des Schwefels als schwefelsaurer Baryt.*

Dieses Verfahren ist von den meisten Chemikern angewendet worden; den Schwefel in das Barytsalz umzuwandeln, hat man sehr verschiedene Mittel. Der Umstand, dass 1 Th $\ddot{S}\,\dot{B}a$ noch nicht den siebenten Theil Schwefel enthält (100,000 $\ddot{S}\,\dot{B} = 13{,}717$ S, 34,295 $\ddot{S}$) macht diese Gewichtsbestimmung genauer wie viele andere.

Die Oxydation des Schwefels durch ein Gemenge des Pulvers mit kohlensaurem und salpetersaurem Baryt bietet am wenigsten Schwierigkeiten dar, geht am schnellsten vor sich und giebt die genauesten Resultate. Ich halte daher dieses Verfahren für das zweckmässigste. Löwig*) hat vor mehreren Jahren ein Gemenge des kohlensauren Baryts mit dem salpetersauren vorgeschrieben, um dadurch, ganz nach Art der organischen Verbrennungen, den Schwefel zu bestimmen. Man kann es mit Vortheil auf die Analyse des Schiesspulvers anwenden. Eine Mischung von 1 Th. Barytnitrat mit 3 Th. Barytcarbonat wird zur 12fachen Menge mit dem Pulver innig gemischt und in eine Glasröhre gebracht, welche an einem Ende zugeblasen ist. Darauf wird eine Schicht des Salzgemenges ohne Pulver geschüttet, etwa 3 — 4 Zoll lang, und die Röhre auf der Verbrennungslampe, oder im Verbrennungsofen von vorn nach hinten geglüht.

---

*) D. Journ. Bd. XVIII, S. 128.

Das Gemenge schmilzt nicht und lässt sich leicht aus der Röhre entfernen. Diese wird mit verdünnter Salzsäure ausgespült und in derselben die geglühte Masse gelöst. Die Flüssigkeit wird im Becherglase, oder einer Porcellanschale im Wasserbade mehrere Stunden nahe der Siedehitze gehalten und kann dann sogleich filtrirt werden. Es tritt fast niemals ein, dass der Niederschlag dann noch trübe durch das Filter ginge.

Das Auswaschen des Niederschlags wird mit siedendem Wasser lange Zeit fortgesetzt.

10) 2,414 Grm. lufttrockenes Pulver gaben 1,710 $\dddot{S}\dot{B}a$ oder 0,23457 Grm. Schwefel = 9,71 %, vom trocknen Pulver (2,388) 9,82 % Schwefel. Die Quantität des schwefels. Baryts fällt hier ein wenig zu hoch aus, indem sich die sandigen Beimengungen mit diesem mischen. Sie betragen aber 0,5 vom ganzen Pulver, s. Vers. 22.

Ganz ähnlich ist die Methode von Gay-Lussac; doch ist dieselbe, da die Verbrennung in einem Tiegel vorgenommen wird, nicht ohne, wenn auch unbedeutenden Verlust auszuführen.

Es wird das Pulver innig gemischt mit der gleichen Menge Salpeter, kohlensaurem Natron und der vierfachen Menge Kochsalz. Das Gemenge wird im Platintiegel weiss gebrannt, die Lösung in Salzsäure lässt eine kleine Menge Sand entdecken, welche bei dieser und den folgenden Methoden abgeschieden werden kann.

11) 5 Grm. Pulver gaben auf diese Weise 3,432 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 0,47075 Grm. Schwefel = 9,41 %, von dem trocknen Pulver (4,945) = 9,52 % Schwefel.

Diese Quantität ist etwas geringer wie die bei Vers. 10 und 13 gefundene, da eine kleine Menge Schwefel unverbrannt entweicht und schon durch den Geruch bemerkt werden kann. Deutlicher lässt sich diess nachweisen, aber zugleich vermeiden, wenn man die Oxydation in einer Glasröhre vornimmt, in welche man die Mischung einfüllt, und sie darauf mit einem Theil des pulverfreien Salzgemenges überschüttet. Bei der ersten Einwirkung der Hitze sublimirt Schwefel, welcher über das Salzgemisch hinstreicht und hier völlig verbrennt.

12) 5 Grm., auf ganz dieselbe Weise behandelt, gaben 3,521

Grm. $\dddot{S}\,\dot{B}a$ oder 0,48295 Schwefel = 9,65 %, von dem trocknen Pulver (4,945 Grm.) = 9,76 % Schwefel.

Das angewendete Gemenge schmilzt in der Röhre; beim Erkalten springt dieselbe leicht, daher das Gemenge des kohlen- und salpetersauren Baryts den Vorzug vor dieser Mischung zu verdienen scheint.

Ausser dieser Bestimmung des Schwefels auf trockenem Wege lässt sich dieselbe mit Sicherheit auf nassem Wege ermitteln. Im Grunde ist die von Ure angewendete Methode die, welche am zweckmässigsten angewendet wird *), nur dass man, wie Millon diess besonders empfohlen hat, anstatt der Chlorwasserstoffsäure und des chlorsauren Kali's, eine Mischung von Salpetersäure mit chlorsaurem Kali benutzt.

In einem Glaskolben werden 2—3 Grm. Pulver mit concentrirter Salpetersäure übergossen und etwa 1—2 Decigr. chlorsaures Kali hinzugefügt. Die Masse wird in schwachem Sieden erhalten; sobald der Geruch nach chloriger Säure verschwunden ist, oder selbst früher, fügt man von Neuem eine gleiche Menge des chlorsauren Salzes hinzu. Sowohl Schwefel als Kohle oxydirt sich, und man erhält nach längerer Einwirkung eine ganz farblose Flüssigkeit. Diese wird mit vielem Wasser versetzt und zu der heissen Menge Chlorbaryum hinzugefügt. Lässt man den Niederschlag längere Zeit nahe bei 100° stehen, so kann er bald ohne Schwierigkeiten filtrirt werden. Auch hier muss das Aussüssen sehr lange Zeit fortgesetzt werden.

13) 1,431 Grm. lufttrocknes Pulver gaben 1,003 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,13759 Grm. Schwefel = 9,61 %, vom trocknen Pulver (1,416) = 9,72 %.

14) 5,000 Grm. trocknes Pulver gaben 3,572 Grm. $\dddot{S}\,\dot{B}a$ u. 0,0022 Grm. geschmolzenen Schwefel = 0,4921 oder 9,84 % S.

Nimmt man die Reaction in einer Retorte vor und fängt die abdestillirende Flüssigkeit in einer Vorlage auf, so findet man kleine Mengen von Schwefelsäure darin. Bei einer Probe, in der 5 Grm. Pulver auf diese Weise oxydirt wurden, ergab das Destillat 0,006 Grm. schwefelsaure Baryterde; man verfährt daher am sichersten, wenn man die Destillation in einer tubulirten Retorte vornimmt,

*) D. Journ. Bd. XXXII, S. 51.

den Hals derselben unter Wasser taucht und nach Beendigung der Reaction den Inhalt der Retorte mit dem der Vorlage vermengt und die Spülwässer hinzufügt, um in der ganzen Menge die Schwefelsäure zu bestimmen.

Diese Methode, deren Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, hat den einzigen Uebelstand, dass sie lange Zeit erfordert, während welcher das Kochen der Säure fortgesetzt werden muss. Ausserdem sind die sich entwickelnden Dämpfe beschwerlich.

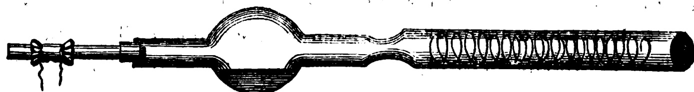
Um dem langweiligen Filtriren und Auswaschen des schwefelsauren Baryts zu entgehen, so hat Gay-Lussac vorgeschrieben, die Menge der Schwefelsäure mittelst einer gradirten Lösung zu bestimmen. (A. a. O. S. 55.) Nach den jetzt angenommenen Aequivalentzahlen würden 152,63 Th. krystallisirtes Chlorbaryum 20,00 Th. Schwefel entsprechen. Wenn jedoch diese Methode für die meisten Anforderungen hinreichend genau ist, so hat sie doch einen kleinen Fehler, welcher darin besteht, dass der niedergefallene schwefelsaure Baryt immer eine kleine Menge Chlorbaryum mit einschliesst, welche selbst durch Auswaschen mit siedendem Wasser nicht entfernt werden kann.

Da diese Quantität bei dieser Art zu fällen gar nicht zerlegt, sondern unmittelbar niedergerissen, und doch als zerlegt berechnet wird, so ist die aus dem verbrauchten Chlorbaryum sich ergebende Schwefelmenge ein wenig zu hoch.

IV. *Trennung des Schwefels von der Kohle.*

Man kann, um das relative Verhältniss der Kohle und des Schwefels zu bestimmen, die von Wöhler angewandte Methode benutzen. Sie ist Bd. XXXII, S. 58 ausführlich beschrieben.

Am besten verfährt man, eine ungewogene Menge der Mischung des Schwefels und der Kohle möglichst trocken (etwa ein Grm.) in die Röhre zu bringen, den Schwefel in das Kupfer zu



treiben, die durch einen trockenen Luftstrom vom Wasserstoff befreiten Röhren zu wägen, nachdem man ihr Gewicht, mit Kupfer angefüllt, ebenfalls genommen, die Kohle auszuschüt-

ten und wieder zu wägen. Dadurch erhält man die relative Menge der Kohle zum Schwefel.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Kohle meist zu gering gefunden wird. Die Hitze, welche man anwenden muss, um die Kohle völlig vom Schwefel zu befreien, ist meist grösser als die, bei welcher sie dargestellt war, sie verkohlt sich daher unter nicht unbedeutendem Gewichtsverlust noch vollkommner. Man bemerkt aus diesem Grunde während des Abtreibens des Schwefels, wenn dieser auch völlig vom glühenden Kupfer zurückgehalten wird, einen starken Geruch nach Holzsäure; Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen neben Wasser und andern Stoffen.

Ich habe Faulbaumholzkohle, welche 28 % Ertrag bei der Verkohlung gegeben hatte, in einer Wasserstoffatmosphäre, nachdem ich sie völlig ausgetrocknet hatte, heftig geglüht und dabei folgende Resultate gefunden:

15) 1,764 Grm. Kohle verloren 0,204 Grm. = 11,5 %.

Eine andere Menge derselben, gleichfalls sorgfältig getrockneten Kohle wurde eine Stunde lang heftig geglüht:

16) 3,236 Grm. Kohle verloren 0,479 Grm. = 14,7 %.

Weiter konnte der Verlust nur durch eine ausserordentlich anhaltende Hitze und starkes Kohlenfeuer getrieben werden.

Diese Zersetzung der Kohle zu vermeiden, ist ausserordentlich schwer, namentlich da man leicht den entgegengesetzten Fehler begehen kann, Schwefel bei der Kohle durch zu schwaches Glühen zurückzuhalten.

17) Ueberschuss der Röhre nach langem, aber schwachem Glühen 1,459 Grm.

Davon Schwefel 0,666 Grm.
„ Kohle 0,793 „

S : C = 100 : 119.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Kohle so heftig geglüht, als die Hitze der Berzelius'schen Lampe es gestattete.

18) Gewichtsüberschuss nach dem Glühen 0,737 Grm.
Davon Schwefel 0,3525 „
„ Kohle 0,3845 „
Verhältniss des S : C = 100 : 109.

Durch das Glühen ist die Kohle hier wesentlich zersetzt worden, so dass man wohl einen Verlust von $\frac{1}{10}$ der ganzen Menge an-

nehmen darf (Vers. 15, 16); dadurch würde das Verhältniss auf 100 : 120 etwa kommen.

Bei Anwendung dieser Methode wird es immer rathsam sein, die Kohle stark zu glühen, um gewiss allen Schwefel zu entfernen, und sodann für die Kohle $\frac{1}{10}$ der gefundenen Menge hinzuzunehmen.

Man kann die Menge der Kohle auf die Weise bestimmen, dass man die in der Deplacirungsröhre nach dem Ausziehen des Salpeters zurückgebliebene Masse trocknet und die Kohle im Wasserstoffstrom glüht. Dabei tritt jedoch derselbe Umstand ein, dass die Kohle stärker zu erhitzen ist, als sie ohne weitere Zersetzung verträgt, daher auch hier von der gefundenen Menge $\frac{1}{10}$ etwa noch hinzugerechnet werden muss.

19) 5,780 trocknes Pulver (An. 6) gaben 0,560 Grm. stark geglühte Kohle = 9,6 %; rechnet man dieses Zehntel hinzu, so ergeben sich 10,56%, eine Zahl, die mit den übrigen Versuchen stimmt.

Anstatt die Kohle durch Abdestilliren von dem Schwefel zu befreien und sie dadurch einer wesentlichen Zersetzung zu unterwerfen, hat man gesucht, den Schwefel durch Auflösungsmittel fortzuschaffen. Ich habe angeführt, dass man hierzu namentlich des schwefligsauren Natrons, Schwefelkaliums und des Schwefelammoniums sich bedient hat; zu demselben Zwecke habe ich den Schwefelkohlenstoff angewendet.

Sind die Extractionsmittel Salze mit fixen Basen, so ist es nicht unmöglich, dass ein Theil derselben von der Kohle hartnäckig zurückgehalten werde, wodurch die Menge derselben natürlich zu gross ausfallen muss. Hat man daher die Kohle so lange ausgewaschen, dass sie nichts Auflösliches mehr abgiebt, so trocknet man sie, am besten im Vacuum bei 100°, bei welcher Temperatur auch das Filter getrocknet sein musste, bestimmt ihr Gewicht und verbrennt einen Theil derselben. Sie darf dann keinen Rückstand hinterlassen, der mehr als 5—6 % betrüge. Vergl. An. 22. Der andere Theil wird in einer, an einer Seite zugeschmolzenen Röhre erhitzt; es darf kein Schwefel sublimiren.

Der Schwefelkohlenstoff kann leicht angewendet werden und erlaubt eine genaue Bestimmung der Kohle, namentlich wenn man das in der Extractionsröhre mit Wasser erschöpfte Pulver zunächst mit absolutem Alkohol in der Röhre übergiesst, dass

das Wasser verdrängt wird, darauf Schwefelkohlenstoff *) giesst, bis derselbe beim Verdampfen keinen Schwefel mehr hinterlässt, und den Schwefelkohlenstoff durch Alkohol auswäscht. Man thut noch besser, den Schwefelkohlenstoff gemischt mit absolutem Alkohol anzuwenden und die Extractionsröhre in einen Trichter zu stecken, welcher mit warmem Wasser gefüllt ist. Die Röhre geht durch den Schnabel des Trichters, mittelst eines Korks luftdicht eingesetzt. Ist die Kohle ausgewaschen, so leitet man durch die Röhre mittelst des Aspirators einen trockenen Luftstrom, während die Röhre selbst sich im Luftbade bei 120° befindet. Dadurch wird die Kohle bald vollkommen getrocknet und kann genau gewogen werden, natürlich indem man die Röhre sorgfältig verschlossen hält.

20) 5,549 Grm. trockenes Pulver (An. 4) hinterliessen auf diese Weise 0,610 Grm. Kohle = 10,99 % Kohle.

Ein kleiner Verlust muss auch bei diesem Verfahren eintreten, nämlich durch das Auswaschen der Kohle, sowohl durch Wasser als namentlich durch Alkohol.

Schon bei der Erschöpfung des Pulvers durch Wasser findet man die Flüssigkeit nicht farblos abfliessend. Sie ist schwach gelblich gefärbt durch die Substanzen, welche die Kohle noch einschliesst und welche auch durch die Hitze zerstört werden. Diese Stoffe, wenn sie nicht durch Wasser vollständig ausziehbar sind, werden jetzt durch den Alkohol fortgeführt. Kocht man Alkohol mit namentlich schwach gebrannter Kohle (28proc.), so trübt sich die Flüssigkeit beim Erkalten, bei Zusatz von Wasser fallen weisse Flocken nieder. Es werden also Stoffe abgeschieden, welche zu der Zusammensetzung der Kohle gehörten; ihr Gewicht fällt daher jedenfalls zu gering aus.

Die Versuche, anstatt des Schwefelkohlenstoffes die obenerwähnten Lösungsmittel zu benutzen, haben mir nicht gute Resultate gegeben. Als ich das schwefligsaure Natron länger als 3 Stunden auf das Gemenge von Schwefel und Kohle in der Siedehitze hatte einwirken lassen, so fand ich die Kohle noch nicht von Schwefel erschöpft. Nicht anders war die Einwirkung des Schwefelkaliums. Besser gelang es mit dem Schwefelammonium, welches ausserdem als nicht fixe Basis haltende Substanz den Vor-

*) Den Schwefelkohlenstoff rectificirt man vor der Anwendung über Bleioxyd. D. Journ. Bd. XXV, 105.

zug verdienen möchte eben so wie das schwefligsaure Ammoniak. Alle diese Mittel müssen sehr lange Zeit einwirken und sind dennoch zuweilen nicht erschöpfend; ausserdem hat man die Besorgniss bei einigen, dass die Kohle von den nicht flüchtigen Stoffen zurückhält.

Die Menge der Asche der Kohle zu bestimmen, gelingt nicht mehr, da die löslichen Antheile derselben natürlich ausgezogen sind; man kann aber durch Verbrennung der Kohle finden, ob das Pulver eine gewisse Menge sandiger Beimischungen enthält. Nicht so sicher findet man diese durch Schlämmen des Pulvers. Man kocht dasselbe, damit die Körner zerstört werden, und schlämmt die suspendirte Kohle von dem Rückstande, der schwerer ist, ab, sammelt diesen auf einem Filter, und untersucht ihn, namentlich ob Beimengungen von Bronzetheilchen darin enthalten sind. Durch Lösung in Salpetersäure findet sich das Kupfer sogleich. Meist sind diese Rückstände nur Sand, welcher beim Trocknen des Pulvers hinein fällt.

21) 100 Grm. Pulver, auf diese Weise geschlämmt, gaben einen Rückstand von 0,148 Grm. Sand, eine Zahl, die etwas zu gering sein muss.

Verbrennt man die Kohle, nach dem Ausziehen des Salpeters und dem Abdestilliren des Schwefels, so erhält man eine nicht unbedeutende Menge Asche, welche die sandigen Beimischungen einschliesst und die Verunreinigungen des Schwefels enthält. Aus der Menge der angewendeten Kohle kann man die des Pulvers berechnen, wenn man diese nicht vorher bestimmt hat. Für die Kohle kann man durchschnittlich 1 % Asche nehmen, der Rest würde auf Sand und Verunreinigungen des Schwefels kommen.

22) 2,3 Grm. Kohle (oder 21 Grm. Pulver) gaben einen Rückstand von 0,120 Grm. Davon kommen auf die Kohle etwa 0,020 Grm. Asche, auf Sand 0,030 Grm., so dass der Schwefel (1,94 Grm.) 0,07 Grm. fremde Beimischungen haben würde, also über 3%. Diess ist jedenfalls zu viel und man muss den grössten Theil für Sand rechnen. Beim Schlämmen der Asche wurden auch 0,085 Grm. Sand gefunden, so dass auf den Schwefel etwa 0,015 Grm. Verunreinigungen kommen könnten.

Die angeführten Analysen mit einander verglichen, geben folgende Resultate:

	1.	2.
1) Wassergehalt des Pulvers	1,13 p. C.	1,10 p. C.

2) Salpetergehalt des trockenen Pulvers:

3.	4.	5.	6.	8.	9.
79,06 p. C.	79,29	79,12	79,07	79,30	79,20.

3) Schwefelgehalt des Pulvers:

10.	11.	12.	13.	14.
9,82 p. C.	9,52	9,76	9,72	9,84.

4) Kohlengehalt des Pulvers:

19*).	20.
10,56 p. C.	10,99.

5) Verhältniss des Schwefels zur Kohle:

17.	18.
100 : 119	100 : 120.

6) Fremde Beimengungen, Asche u. s. w.:

22.
0,57 p. C.

Mittel aus allen Analysen:

Salpeter	79,16 **)	
Schwefel	9,72	
Kohle	10,99	Kohle durch Verlust 11,12
	99,87.	

Verhältniss des Schwefels zur Kohle = 100 : 112. Aus dem Verlust 100 : 114.

Oder, wenn man die Asche mit berücksichtigt und der Kohle 1 p. C. Asche zuschreibt, so erhält man (die Kohle aus dem Verlust):

Salpeter	79,16
Schwefel	9,72
Kohle	10,65
Verunreinigung	0,47.

Unter allen Methoden scheinen mir den Vorzug zu verdienen

*) Corrigirtes Resultat, doch ungenau.

**) Diese Zusammensetzung stimmt nahe mit der des französischen Jagdpulvers überein:

Salpeter	78
Schwefel	10
Kohle	12.

Dumas Traité de Chimie app. aux arts, II. 776.

wegen Sicherheit und Schnelligkeit: *die Salpeterbestimmung mittelst des Deplacirungs-Apparats* oder *mittelst der Stickstoffbestimmung**), *die Schwefelbestimmung durch das Glühen des Pulvers mit dem Gemenge des kohlensauren und des salpetersauren Baryts*, oder *durch Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali. Die Kohle wird durch den Verlust bestimmt.* Zieht man die directe Bestimmung vor, so wendet man den Schwefelkohlenstoff an, was jedoch langwierig und weniger sicher ist.

Hat man auf diese Weise die Zusammensetzung des Pulvers erfahren, so ist damit noch nicht genau der Pulversatz gegeben, wie man ihn zur Bereitung des Pulvers anwendet. Hat man durch die chemische Analyse die Zusammensetzung eines Glases gefunden, die einer Metalllegirung, so ist damit noch nicht das Verhältniss gegeben, welches angewendet werden muss, um jene Verbindungen hervorzubringen. Eben so bei dem Pulver! Während des Mengens und der weitern Verarbeitung verstäuben die einzelnen Bestandtheile. Am meisten geht die Kohle verloren, am wenigsten der Salpeter. In welchem Maasse diess stattfindet, kann natürlich nur ein jeder Pulverfabricant bei seinen eigenen Apparaten durch Versuche erfahren. Es genügt hier, darauf hingewiesen zu haben.

Noch haben wir zu beachten, wie die Beschaffenheit der zu dem Pulver verwendeten Materialien war, und wie diess aus dem fertigen Pulver zu beurtheilen sei? Ob und welche fremde Beimengungen das Pulver enthielt? ob der Salpeter rein sei? ob der Schwefel keine Verunreinigungen enthalte? endlich, und diese Frage ist besonders wichtig, welchen Verkohlungsgrad die angewendete Pulverkohle besitze?

1) *Salpeter und dessen Beimengungen.*

Die Reinheit des Salpeters wird in der ausgelaugten Flüssigkeit auf die Weise geprüft, dass man diese bis zur Trockne eindampft, wieder auflöst und filtrirt, um die aus der Kohle abgeschiedenen Substanzen dadurch von der Lösung zu trennen. Mit Salpetersäure angesäuert, prüft man die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaure Baryterde auf Chlor und

*) Fürchtet man, dass man durch Wasser nicht die ganze im Pulver enthaltene Salpetermenge auslaugen kann, so hat man die Bestimmung des gasförmigen Stickstoffes vorzuziehen.

schwefelsaure Verbindungen. War Chlor darin enthalten, und vermuthet man noch ausserdem chlorsaure Salze, so dampft man einen zweiten Auszug bis zur Trockne ein, glüht ihn, bis die Salzmasse ruhig fliesst, löst ihn in Wasser, säuert ihn durch Salpetersäure an, wobei salpetrige Säure entweicht, und fällt die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd.

Ist die Menge des Chlorsilbers grösser als die beim ersten Versuch gefundene, so enthielt das Pulver chlorsaure Salze (chlorsaures Kali). Aus der Differenz findet man die Menge. 100 Th. Chlorsilber entsprechen 85,495 Th. chlorsaurem Kali.

Um eine Beimengung von Knallquecksilber zu entdecken, kann man nach Ure's Vorschrift verfahren *). Das Pulver wird mit Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geprüft. Ein entstehender Niederschlag, der durch etwa aufgelöste Bronzetheilchen erzeugt sein könnte, muss auf die bekannte Weise auf die Gegenwart des Quecksilbers geprüft werden.

2) *Schwefel.*

Die Untersuchung des Schwefels beschränkt sich auf die Prüfung eines etwaigen Arsenikgehalts und auf die erdigen Beimengungen; von den letzteren ist schon oben bei der Aschenbestimmung der Kohle gesprochen worden. (An. 22.) Ist der Arsenik in höchst geringer Spur vorhanden, so kann er vernachlässigt werden; man reicht zu seiner Entdeckung vollständig aus, wenn man das Gemenge von Kohle und Schwefel in der Extractionsröhre mit Ammoniak auszieht, die Flüssigkeit eindampft, ein wenig Ammoniak und sodann Säure hinzusetzt. Eine sehr geringe Menge Arsenik giebt sich durch den gelben Niederschlag zu erkennen, den man ferner auf Arsenik nach bekannten Methoden zu prüfen hat. Früher wurde von einigen Fabricanten Schwefelantimon dem Pulver zugesetzt, welche Beimischung auch in einer bedeutenden Artillerie vorschriftmässig geschah; jetzt ist diese Vorschrift aufgehoben; sollte man diesen Zusatz vermuthen, so wird man ihn leicht



*) Erdmann's Journ. für techn. und ökon. Chem. Bd. IX, S. 258.

durch Auskochen mit Königswasser und Prüfung auf die bekannte Weise auffinden.

3) *Kohle.*

Die wichtigste hier anzustellende Untersuchung ist die über die Zusammensetzung der Kohle. Diese ist verschieden zusammengesetzt nach dem Grade der Verkohlung, und diesen Grad zu erfahren, kann man die Zusammensetzung des Verkohlungsproducts benutzen. In einer besondern Untersuchung über die Zusammensetzung der Kohle nach ihren verschiedenen Verkohlungsgraden werde ich zeigen, wie sehr bedeutend die Differenzen in dieser Beziehung sein können, und wie man in der That aus der Zusammensetzung den Verkohlungsgrad bestimmen kann.

Die Kohle darf für diese Bestimmung nicht von dem Schwefel befreit werden, weil alle Auflösungsmittel desselben auch aus der Kohle mehr oder weniger Stoffe ausziehen. Schon bei dem Auslaugen des Salpeters werden einige Substanzen aus der Kohle fortgeschafft, ein Uebelstand, der sich nicht vermeiden lässt, aber nicht vergrössert werden darf. — Das Gemenge von Schwefel und Kohle wird unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, bis es nichts mehr innerhalb 24 Stunden an Gewicht abnimmt. Auf die von Erdmann und mir *) angegebene Weise wird die Verbrennung der Kohle (mit Schwefel gemengt) vorgenommen. Das Gemenge wird aus dem Tiegel in die Verbrennungsröhre durch einen möglichst weiten Trichter geschüttet, und frisch ausgeglühtes Kupferoxyd, welches über Schwefelsäure oder in einer verschlossenen Röhre erkaltet ist, darauf geschüttet und mit dem Draht-Korkzieher innig gemengt.

Zwischen den Chlorcalcium- und den Kaliapparat muss ein Bleisuperoxydrohr, welches sorgfältig ausgetrocknet ist, gelegt werden. War die Temperatur nicht zu hoch bei der Verbrennung, so entweicht keine schweflige Säure. Jedenfalls wird sie durch das Bleisuperoxyd zurückgehalten.

23) 1,658 Grm. des trocknen Gemenges von Kohle und Schwefel gaben 2,7235 Grm. Kohlensäure und 0,1813 Wasser.

---

*) D. Journ. Bd. XXVII, S. 129.

Auf die 20,84 p. C. Rückstand kommen 10,65 Th. Kohle; daher auf 1,658 Grm. 0,8473. Davon gehen 0,0083 Grm. als Asche der Kohle ab, es bleiben also 0,839 Grm. Kohle. Diese enthielten nach der Analyse 0,74274 Grm. C und 0,02014 Grm. H, also 88,52 p. C. C und 2,40 p. C. H.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Kohle ist von ganz besonderer Wichtigkeit, und es ist daher wichtig, diese Analyse mit ganz besonderer Genauigkeit auszuführen. Wenn sie gleich noch, aus den angeführten Gründen, ein nicht ganz scharfes Resultat geben *kann*, so wird man sich doch durch das angegebene Verfahren so viel als möglich der Wahrheit nähern.

Schliesslich muss ich noch einer Abhandlung erwähnen von dem Königl. Würtembergischen Oberst-Lieutenant L. v. Breithaupt, welche in Dingler's polytechn. Journ. Bd. XCIII, S. 342 (1844) erschienen ist: „Betrachtungen über die Kraft und die chemische Natur des Schiesspulvers."

Wenn ich mich mit den Ansichten des Verfassers, welcher von absolut elektro-chemischen Voraussetzungen auszugehen meint und in dem Schiesspulver eine durch elektrische und chemische Affinität gebundene homogene Masse erblickt, abgesehen von den fernern Schlüssen, im Allgemeinen nicht wohl einverstanden erklären kann, so kann ich am allerwenigsten die vorgeschriebene Methode, das Mischungsverhältniss des Pulvers zu prüfen, für angemessen erachten. Das Verfahren der chemischen Analyse, sagt der Verf., ist für den Artilleristen nicht praktisch; er schlägt daher die Bestimmung des specifischen Gewichts vor. Auf welche Weise diess genommen werden soll, ist nicht angegeben, es ist nur gesagt, man solle Knirschpulver (zerriebenes Pulver) benutzen. Wie stark man dieses in das Gefäss einpressen soll, ist gleichfalls nicht gesagt; dennoch berechnet der Verf. mit grosser Uebereinstimmung mit dem Versuch, der 1,167 gab, für geknirschtes Musketenpulver 1,168, indem er die Zusammensetzung zu 77,25 Salpeter, 8,25 Schwefel, 14,50 Kohle annimmt und für den Salpeter das spec. Gew. 1,9, für den Schwefel 1,8

und für die Kohle 0,36 annimmt*). Das spec. Gew. des Salpeters ist 2,0 bis 2,1 **), das des Schwefels ist 2,07. Das der gepulverten Kohle findet man zu 0,36, kann es aber durch Zusammenpressen natürlich höher hinauf bringen. — Wenn man nun auch annähme, dass das Verfahren von v. Breithaupt möglicher Weise das richtige spec. Gew. ergeben könnte, was durchaus nicht der Fall ist, so lässt sich nicht wohl einsehen, mit Hülfe welcher Formel man aus der *einen* bekannten Grösse 1,167 die *drei* unbekannten x. 2,1; y. 2,08; z. 0,36 berechnen kann.

Wenn man die Zusammensetzung des Pulvers erfahren will, so wird man die Analyse nicht entbehren können, und wenn diese auch nicht für jeden Artilleristen praktisch sein kann, so wird eine jede Artillerie gebildete Officiere besitzen, welche im Stande sein werden, diese einfache Untersuchung mit Sicherheit auszuführen.

XL.

Ueber neue Verbindungen der Borsäure mit den Aethern und über den schwefligsauren Aether.

Von

Ebelmen und ***Bouquet.***

(*Annal. de Chim. et de Phys. III. Sér.* 1846.)

Ebelmen lehrte vor Kurzem Verbindungen der Borsäure mit den Aethern kennen. Diese Verbindungen, die er durch directe Einwirkung der Borsäure auf die wasserfreien Alkohole erhielt, enthalten sechsmal so viel Sauerstoff in der Säure als in der Base und entsprechen dem wasserfreien Borax. In den kieselsauren Aethern dagegen beträgt der Sauerstoff in der Säure das 1-, 2- und 4fache von dem der Base. Die vorliegende Abhandlung enthält eine weitere Untersuchung über diese Aetherarten, sie wurden durch Behandlung der Alkohole mit Chlorbor dargestellt. Das

*) Die Uebereinstimmung der Rechnung mit dem Versuch muss auf einem Rechenfehler beruhen, denn nach Br.'s Zahlen würde sich das berechnete spec. Gew. = 1,66 ergeben.

**) Kopp setzt 2,0, Karsten fand 2,1.

Chlorbor wurde nach Dumas durch Behandlung eines Gemenges von Borsäure und Kohle mit Chlor bei schwacher Rothglühhitze erhalten. Vielfache Versuche lehrten, dass das Gas erst nach Verlauf mehrerer Stunden chlorhaltig wurde. Das Gemenge von Chlorbor und Kohlenoxydgas, welches sich zu gleicher Zeit entwickelt, wurde in den Alkohol geleitet und auf diese Weise der Aether dargestellt.

Einfach-borsaures Aethyloxyd.

Absoluter Weingeist absorbirt eine grosse Menge von Chlorbor. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei sehr stark und muss abgekühlt werden. Nach Verlauf einiger Zeit trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere, welche das neue Product enthält, ist farblos, die untere hat eine gelbe Farbe und ist mit Salzsäure beladener Weingeist. Man beendet die Operation, wenn man den Zeitpunct, wo sich dem Chlorbor freies Chlor beimengt, bald erreicht zu haben glaubt.

Giesst man die obere Flüssigkeit ab und destillirt man sie nach dem Zusatze einiger Tropfen Weingeist, so bemerkt man zuerst den Uebergang von einer geringen Menge eines sehr sauren Weingeistes. Bald darauf steigt die Temperatur sehr schnell; bei 115° wechselt man die Vorlage und sammelt das zwischen 115 und 125° übergehende Product für sich, es macht fast die ganze Menge des rohen Destillates überhaupt aus. In der Retorte bleibt eine glasige Masse zurück.

Das bei 115—125° übergegangene Destillat ist nach einer nochmaligen Rectification vollkommen neutral und hat seinen Siedepunct constant bei 119°. Es ist sehr beweglich, ganz farblos und von einem angenehmen Geruch. Es schmeckt brennend und bitter. Seine Dichtigkeit, mit dem Apparat von Regnault bestimmt, ist = 0,8849. Es löst sich ohne weiteres in Wasser, aber die Flüssigkeit setzt schon nach einigen Augenblicken Borsäure ab. In Weingeist ist es in jedem Verhältnisse löslich. An feuchter Luft verändert es sich langsam in wasserhaltige Borsäure. Es verbrennt, wenn man es anzündet, mit grüner Flamme und dichtem Rauche von Borsäure, ohne dabei aber einen Rückstand zu hinterlassen.

Für die Analyse wurde der Aether mit Ammoniak versetzt und das borsaure Ammoniak durch Glühen zersetzt.

I. 0,925 Borsäureäther gaben 0,207 geschmolzene Borsäure.

II. 1,427 desselben Aethers gaben 0,320 geschmolzene Borsäure.

III. 0,662 Borsäureäther gaben 0,626 Wasser und 1,195 Kohlensäure.

IV. 0,607 Borsäureäther gaben 0,566 Wasser und 1,090 Kohlensäure.

	I.	II.	III.	IV.	Nach der folgenden Formel berechnet.
Borsäure	22,38	22,42	—	—	23,91
Kohlenstoff	—	—	49,23	49,00	49,35
Wasserstoff	—	—	10,50	10,36	10,28.

Wie man sieht, enthalten Oxyd und Säure in diesem Aether gleich viel Sauerstoff, man kann ihn als dreibasisch betrachten und durch folgende Formel darstellen:



$$BO_3\ 3C_4\ H_5\ O.$$

Der Verlust von $1\frac{1}{2}$ p. C. Borsäure liegt in der Methode der Bestimmung dieser Säure. Die Richtigkeit der Formel wurde durch die Ausmittelung der Dampfdichte bestätigt. Folgendes sind die Versuche:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,797
Barometerstand	0,738 M.
Lufttemperatur	18,00°
Temperatur des Bades	170,00°
Inhalt der Ballons	281,00 Cb. C.
Luftrückstand	0,00
Dichtigkeit	5,14.

Die Berechnung der Dampfdichte nach der aufgestellten Formel ist folgende:

1	Vol.	Bordampf	1,506
12	„	Kohlenstoff	10,054
30	„	Wasserstoff	2,076
6	„	Sauerstoff	6,636

$$\frac{20,272}{4} = 5,068.$$

Die Reaction, unter welcher sich das einfach-borsaure Aethyloxyd bildet, ist dieselbe als die beim kieselsauren Aether. Man hat:



$$BCl_3 + 3C_4H_6O_2 = BO_3\ 3C_4H_5O + 3HCl$$



$$SiCl + C_4H_6O_2 = SiO\ C_4H_5O + HCl.$$

Wenn man die Kieselsäure SiO_3 schreibt, so sind die Ausdrücke einander gleich, man muss aber bemerken, dass $SiCl_3$ in dieser Bezeichnungsweise 3 Vol. Chlorkiesel bedeuten würde, während die Formel BCl_3 4 Vol. Chlorbor entspricht. Dieser Unterschied in der Verdichtung der Elemente findet sich auch in dem Borsäure- und Kieselsäureäther, denn die Formel SiO, C_4H_5O entspricht nur einem Vol. Dampf, und im einen wie im andern Falle erzeugte ein Vol. der Chlorverbindung ein Vol. Aether.

Die vorhin erwähnte Substanz, welche als Rückstand in der Retorte bleibt, ist glasig und wird beim Erkalten fest. Sie hat einen bittern Geschmack und den Geruch des einfach-borsauren Aethyloxyds und ist dadurch von dem Aether $C_4H_5O\ (BO_3)$, dessen Geschmack brennend ist, sehr wohl verschieden. Das Wasser zersetzt den letztern viel leichter als diesen glasigen Aether. 0,585 Grm. dieses Productes gaben 0,318 Wasser und 0,572 Kohlensäure oder 26,7 Proc. Kohlenstoff und 6,0 Wasserstoff. Demnach findet man hierin den Kohlenstoff in demselben Verhältnisse zum Wasserstoff als in dem Aether C_4H_5O. Im Uebrigen bedarf diese Substanz noch einer weitern Untersuchung.

Mehrere Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, auf dieselbe Weise wie beim Kieselsäureäther Verbindungen zu erhalten, die mehr Säure enthielten, indem das einfach-borsaure Aethyloxyd mit einem ein wenig Wasser haltigen Alkohol destillirt wurde, gaben das vermuthete Resultat nicht. Wenn das borsaure Aethyloxyd mit Weingeist von 36° auf 120° erhitzt wurde, so destillirte es unverändert über und hinterliess in der Retorte nur einen höchst geringen Rückstand.

Einfach-borsaures Methyloxyd.

Die Einwirkung des Chlorbors auf Holzgeist ist durchaus dieselbe als die auf Weingeist. Das Gas wird unter Wärmeentwikkelung absorbirt und man muss die Flüssigkeit abkühlen. Sobald das Gas, welches durch dieselbe hindurch geht, sehr sauer wird, trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere ist braun und sehr sauer, die obere ist klar und farblos und enthält das neue Product. Man giesst sie ab und destillirt sie, indem man die Producte, welche, nachdem der Siedepunct der Flüssig-

keit constant geworden ist, übergehen, besonders sammelt. Nach zweimaliger Rectification hat man eine ganz neutrale Flüssigkeit, deren Siedepunct bei 72° constant ist.

Wenn man statt des mit Chlorcalcium behandelten, den rohen Holzgeist, so wie er im Handel vorkommt und blos über Kalk rectificirt, anwendet, so wird die Flüssigkeit beim Durchgange des Chlorbors zwar auch braun, allein sie trennt sich nicht in zwei Schichten. Destillirt man dieses Product, welches sehr mit Chlorbor beladen ist, und sammelt man das Product in einem mit Eis umgebenen Gefässe, so geht diese Scheidung in der Vorlage vor sich. Man darf nur diejenige Menge aufsammeln, welche unter 80° übergeht. Der Rückstand, welcher bei dieser Operation in der Retorte bleibt, ist schwarz, terpentinartig und beträgt mehr als die Hälfte des angewandten Productes.

Von dem in der Vorlage gesammelten Destillate trennt man die obere farblose Schicht und reinigt sie durch wiederholte Destillation. Das borsaure Methyloxyd ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit; es hat einen durchdringenden Geruch, welcher ein wenig an den des Holzgeistes erinnert. Es lässt sich mit Wasser mischen und diese Flüssigkeit setzt sehr bald Borsäure ab. Seine Dichtigkeit ist bei 0° = 0,9551. Der Siedepunct liegt bei 72°. Es verbrennt mit grüner Flamme. Folgendes sind die Resultate der Analysen:

I. 0,633 Substanz gaben 0,596 Wasser und 0,811 Kohlensäure.

II. 0,574 Substanz gaben 0,456 Wasser und 0,740 Kohlensäure.

III. 1,473 des mit Ammoniak behandelten Aethers hinterliessen 0,461 geschmolzene Borsäure.

	I.	II.	III.	Mittel.
Borsäure	—	—	31,3	31,30
Wasserstoff	8,88	8,86	—	8,87
Kohlenstoff	34,94	35,15	—	35,04.

Die Formel $3C_2 H_3 O, BO_3$ erfordert:

Borsäure	33,58
Kohlenstoff	34,65
Wasserstoff	8,66
Sauerstoff	23,11
	100,00.

Die obige Formel wurde ferner durch die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes bestätigt:

Ueberschuss des Ballons	0,299 Grm.
Barometerstand	0,768 M.
Lufttemperatur	11,00°
Temperatur des Bades	130,00°
Inhalt des Ballons	150,00 Cb. C.
Luftrückstand	—
Dichtigkeit hiernach	3,66.

Die Rechnung nach der obigen Formel würde folgende sein:

1 Vol. Bordampf	1,506
6 Vol. Kohlendampf	5,027
18 Vol. Wasserstoff	1,245
6 Vol. Sauerstoff	6,636
	14,414

$$\frac{14,414}{4} = 3,603.$$

Die Art und Weise der Verdichtung der Elemente ist hier dieselbe als beim einfach-borsauren Aethyloxyd. Ein Vol. Chlorbor erzeugte ein Vol. borsaures Methyloxyd.

Einfach-borsaures Amyloxyd.

Wenn man Chlorbor durch Kartoffelfuselöl leitet, so trennt sich die Flüssigkeit sehr bald in zwei Schichten und zu gleicher Zeit entwickelt sich Salzsäure. Indem man diese obere Schicht abgiesst und sie destillirt, sieht man fast die ganze Quantität zwischen 260 und 280° übergehen. Dieses Destillat liefert nach einer einmaligen Rectification ein Product, welches zwischen 270 und 275° constant siedet.

Das borsaure Amyloxyd ist eine farblose ölähnliche Flüssigkeit, deren Geruch an den des Kartoffelfuselöls erinnert. Die Dichtigkeit desselben ist bei 0° = 0,870. Wasser und Ammoniak zersetzten den Aether. Es brennt mit grün gesäumter Flamme und Rauch von Borsäure. Die Analysen sind folgende:

I. 1,784 Grm. Aether gaben bei Behandlung mit Ammoniak 0,212 geschmolzene Borsäure.

II. 0,630 derselben Substanz gaben 1,514 Kohlensäure und 0,697 Wasser.

	I.	II.	Berechnet.
Borsäure	11,9	—	12,8
Kohlenstoff	—	65,6	66,2
Wasserstoff	—	12,3	12,1
Sauerstoff	—	—	8,9
			100,00.

Diese Resultate stimmen sehr wohl mit der Formel:



$$3C_{10} H_{11} O, BO_3,$$

nach welcher die obigen berechneten procentischen Zahlen erhalten wurden.

Ein Versuch, die Dampfdichte zu bestimmen, gab das folgende Resultat:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,77 Grm.
Barometerstand	0,755 M.
Lufttemperatur	13,8°
Temperatur des Bades	315,0°
Inhalt des Ballons	149,0 Cb.C.
Luftrückstand	0
Dichtigkeit	10,55.

Die Rechnung giebt:

1 Vol. Bordampf	1,506
30 Vol. Kohlendampf	25,135
66 Vol. Wasserstoff	4,561
6 Vol. Sauerstoff	6,636
	37,838

$$\text{berechnete Dichtigkeit } \frac{37,838}{4} = 9,45.$$

Die im Ballon rückständige Materie war merklich braun, woraus sich die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate erklärt.

Man sieht hiernach, dass die Borsäure mit einem jeden Aether wenigstens noch zwei Verbindungen eingeht, deren eine in Säure und Base gleich viel Sauerstoff enthält, sie ist der dreibasische Aether, und deren zweite 6mal so viel Säure auf dieselbe Menge der Base enthält. Die dreibasischen Aether: $(BO_3), 3C_4 H_5 O$

und $(BO_3) C_2 H_3 O$ sind mit der krystallisirten Borsäure von gleicher Constitution BO_3 3HO. Der borsaure Aether (BO_3) $2C_4 H_5 O$ hat sein Analogon im wasserfreien Borax (BO_3)2 NaO.

Hydrate der Borsäure.

Man findet meistens in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, dass die krystallisirte Borsäure verwittere und bei 100° die Hälfte ihres Wassergehaltes verliere. Es wurde diese Angabe nicht weiter verfolgt, dagegen aber gezeigt, dass die Borsäure, wenn man sie einer Temperatur von 160° aussetzt, in eine gleichförmig geschmolzene glasige Masse übergeht, welche ein Sechstel des Wassergehaltes in der krystallisirten Säure enthält. Dieses Hydrat (BO_3)2 HO repräsentirt den wasserfreien Borax durch seine Zusammensetzung. Wenn man stärker erhitzt, so verwandelt es sich in wasserfreie Säure und bläht sich stark auf, die entweichenden Wasserdämpfe führen sehr viel Borsäure mit fort. Ist die Säure aber einmal wasserfrei, so kann man sie sehr lange im Tiegel ohne weiteren Verlust im Schmelzen erhalten.

Es wurden 2,738 Grm. krystallisirte Borsäure in einem trockenen Luftstrome 9 Stunden lang einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Die Operation wurde als beendigt angesehen, als nach Verlauf einer Zwischenzeit von 2 Stunden die beiden letzten Wägungen nicht mehr merklich von einander abwichen. Der Wasserverlust war = 0,979 Grm. oder 35,7 Procent.

Die Substanz war geschmolzen und zeigte einen glasigen Bruch. Da nun die krystallisirte Borsäure 43,6 Proc. Wasser enthält, so ergiebt sich für diese geschmolzene Masse ein Wasserverlust von $\frac{5}{6}$ des Gehaltes der ersteren.

Zu Anfang des Trocknens entweicht mit den Wasserdämpfen eine nicht unwesentliche Menge von Borsäure, die in dem ausserhalb des Bades befindlichen Theile des Apparates krystallisirt. Diese Quantität wurde mit dem Reste wieder vereinigt. Gegen das Ende der Operation ist die Verflüchtigung der Säure unmerklich.

1,369 Grm. des geschmolzenen Productes hinterliessen beim Erhitzen im Platintiegel bis zum Rothglühen einen Rückstand von 1,193 Grm. Es blähete sich darauf die Masse auf und es erho-

ben sich weisse Dämpfe von Borsäure. Nach diesen Versuchen enthielt die analysirte Substanz:

	Gefunden.	Berechnet.
Borsäure	87,4	88,6
Wasser	12,6	11,4
	110,0	100,0.

Die Formel (BO_3) 2HO erfordert die nebenstehenden berechneten Zahlen.

Wiederholte Glühungen der bei 160—180° getrockneten Producte gaben constant 13—14 Procent Wasser. Die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Resultaten rührt von dem Verluste durch die mit dem Wasserdampfe fortgerissene Säure her. Es ist bemerkenswerth, dass dieser Aether wie der geschmolzene Borax und die borsauren Aether, die ihm entsprechen, glasig ist.

Die Flüchtigkeit der Borsäure mit dem Wasserdampf scheint es wahrscheinlich zu machen, dass das Wasser in der Borsäure als basisches Wasser angesehen werden müsse. Das Hydrat entspricht ohnehin dem Aether der Säure.

Die borsauren Metalloxyde sind bis jetzt zu wenig untersucht, als dass man einen Vergleich mit der Constitution der krystallisirten Säure anstellen könnte. Die auf nassem Wege dargestellten borsauren Salze enthalten alle sechs- oder dreimal so viel Sauerstoff in der Säure als in der Base. Im Boracit enthält die Säure 4mal so viel Sauerstoff als die Talkerde. Auf trockenem Wege aber kann man noch viel basischere Salze als jene erhalten. Die merkwürdigen Versuche von Berthier haben gelehrt, dass die Borsäure mit Kalk, Baryt, Talkerde, Eisen und Manganoxydul, wenn man sie damit einer sehr hohen Temperatur aussetzt, krystallisirbare Verbindungen eingehen kann. Das borsaure Manganoxydul und die borsaure Talkerde 6MgO, BO_3 und 6MnO, BO_3 zeichnen sich durch ihre Tendenz zur Krystallisation sehr aus. Diese Salze enthalten doppelt so viel Base als die oben beschriebenen Aether.

Die Borsäure scheint daher dieselben Verhältnisse in ihren Verbindungen zu zeigen als die Kieselsäure und die Phosphorsäure. Die Fähigkeit, im Schmelzen Metalloxyde aufzulösen, welche der Borax besitzt, zeigt zur Genüge, dass die Säure in demselben bei weitem noch nicht gesättigt ist. In den Glasflüssen, in welchen

der Sauerstoffgehalt in der Kieselsäure 4-, 5- oder 6mal so viel beträgt als in allen Basen zusammen, zeigt sich dasselbe Verhalten. Man findet dasselbe ebenfalls in den einbasisch-phosphorsauren Salzen wieder und macht davon stets im Phosphorsalze vor dem Löthrohre Anwendung. In dieser Eigenthümlichkeit, im Schmelzen noch beträchtliche Mengen Metalloxyde zu lösen, stehen mithin die einfach-phosphorsauren Salze, die borsauren und die kieselsauren einander sehr nahe.

Schwefligsaurer Aether.

Man erhält diesen Aether, wenn man Chlorschwefel auf absoluten Weingeist einwirken lässt.

Giesst man absoluten Weingeist zu Halbchlorschwefel, so erwärmt sich das Gemisch unter reichlicher Ausscheidung von Schwefel und Salzsäure. Man setzt so lange Weingeist dazu, bis man keine Reaction mehr bemerkt, und destillirt darauf. Bei 80° geht Weingeist und Salzsäure über, darauf aber steigt die Temperatur schnell, die Flüssigkeit wird durch das Schmelzen des Schwefels klar, färbt sich braun und liefert bei 170—175° ein Product, welches man für sich sammelt.

Das zweimal bei 150—170° rectificirte Product war klar und farblos, hatte einen eigenthümlichen Geruch und einen anfangs frischen, dann brennenden Geschmack und später einen schwefligen Nachgeschmack. Der Siedepunct dieses Aethers ist constant bei 160°.

Die Dichtigkeit des schwefligsauren Aethers ist bei 16° = 1,085 und bei 0° = 1,106 nach Pierre. In Weingeist ist dieser Aether in jedem Verhältniss auflöslich, Wasser schlägt ihn daraus nieder, löst ihn sehr langsam und lässt schweflige Säure abdunsten. In nicht völlig dicht verschlossenen Gefässen erleidet der Aether eine ganz ähnliche Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft. Eine weingeistige Kalilösung löst ihn sehr schnell, die Lösung wird nicht mehr durch Wasser gefällt und wenn man sie mit Salzsäure sättigt, bemerkt man den Geruch von schwefliger Säure.

Der schwefligsaure Aether entzündet sich erst, wenn er zuvor erwärmt ist, und verbrennt dann mit einer bläulichen Flamme und starker Entwickelung von schwefliger Säure.

Der Schwefel wurde in dem Aether auf die Weise bestimmt,

dass er mit Kali zersetzt und dann zur Entfernung des Weingeistes damit gekocht wurde. Die schweflige Säure wurde darauf durch Einleiten von Chlor in Schwefelsäure verwandelt und aus der mit Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Bei der Elementaranalyse wurde Bleioxyd vorgelegt, um den Schwefel zurückzuhalten.

I. 1,310 Aether gaben 2,192 schwefelsauren Baryt.

II. 0,418 Aether gaben 0,283 Wasser und 0,528 Kohlensäure.

III. 0,547 Aether gaben 0,381 Wasser und 0,691 Kohlensäure.

Hieraus erhält man:

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefel	23,08	—	—	23,08
Kohlenstoff	—	34,45	34,46	34,46
Wasserstoff	—	7,51	7,73	7,62
Sauerstoff	—	—	—	34,84
				100,00.

Die Formel SO_2, $C_4 H_5 O$ giebt:

Schwefel	23,18
Kohlenstoff	34,77
Wasserstoff	7,28
Sauerstoff	34,77
	100,00.

Die Bestimmung der Dampfdichte gab folgende Resultate:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,840
Barometerstand	752,5 M.
Lufttemperatur	20,0°
Temperatur des Bades	201,0°
Inhalt des Ballons	359,0 Cb. C.
Luftrückstand	0,5 Cb. C.
Dichtigkeit	4,78.

Die Rechnung ist folgende:

2 Vol. schweflige Säure	4,424
4 Vol. Kohlenstoffdampf	3,318
10 Vol. Wasserstoff	0,691
1 Vol. Sauerstoff	1,106
	9,539

$$\frac{9{,}539}{2} = 4{,}769.$$

Die Formel $C_4 H_5 O$, SO^2 stellt zwei Vol. Dampf dar, eben so wie die des Kohlensäureäthers $C_4 H_5 O$, CO_2. Es ist zu bemerken, dass die Kohlensäure und schweflige Säure eine gleiche Constitution haben.

Einwirkung von Chlor auf den schwefligsauren Aether.

Der schwefligsaure Aether wird durch Chlor sehr lebhaft angegriffen, die Einwirkung muss indessen unter dem Einflusse des Lichts vollendet werden. Es entstehen im Sonnenlichte breitblättrige Krystalle, die sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder erscheinen. Die Flüssigkeit, welche über den Krystallen schwimmt, ist sehr sauer, raucht an der Luft stark und hat einen erstickenden Geruch.

Die Krystalle wurden durch Abgiessen des flüssigen Theils, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Fliesspapier dargestellt. Sie wurden leicht als Faraday's Sesquichlorkohlenstoff erkannt, und ihre Analyse bestätigte diese Muthmaassung:

I. 0,283 Substanz gaben 1,028 Chlorsilber.

II. 1,135 Substanz gaben 0,010 Wasser und 0,420 Kohlensäure.

Diess beträgt in Procenten:

	Gef.	Ber.
Chlor	89,6	89,85
Kohlenstoff	10,1	10,15
Wasserstoff	0,1	—
	99,8	100,00.

Der flüssige Theil des Productes fängt bei 100° an zu sieden, giebt farblose, stark rauchende Producte und ein Sublimat vom Perchlorkohlenstoff. Der Siedepunct erhebt sich aber stets und die Flüssigkeit schwärzt sich, sobald sich ihre Temperatur 160—170° nähert, und giebt dann bei der Destillation gleichfalls gefärbte

Producte. Diese chlorhaltige Flüssigkeit verhält sich daher vielmehr wie ein Gemenge als wie ein bestimmtes Product.

Wenn man durch diese Flüssigkeit einen getrockneten Luftstrom hindurch gehen lässt, so tritt dieser nachher an Wasser Salzsäure und Schwefelsäure ab. Es enthält mithin dieses Product einen bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Körper, der sich mit Wasser in Salzsäure und in Schwefelsäure zersetzt.

Behandelt man das chlorhaltige Product mit Wasser, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erhitzt sich und das ölartige Product fängt an zu sieden, die Gasblasen aber, die sich dabei entwickeln, verschwinden, noch ehe sie die Oberfläche des Wassers erreichen. Die wässrige Flüssigkeit giebt einen beträchtlichen Niederschlag durch Silbersalze und Barytsalze. Die obige Flüssigkeit auf dem Boden liess sich durch Waschen mit Wasser von aller Salzsäure und Schwefelsäure befreien. Als nun dieses Product noch ferner mit Wasser in Berührung blieb, löste es sich darin sehr langsam und hinterliess dabei einen Rückstand von Anderthalbchlorkohlenstoff. Die wässrige Flüssigkeit von der Auflösung des öligen Productes wurde durch Baryt kaum, durch salpetersaures Silber aber stark gefällt. Beim Abdampfen im leeren Raum krystallisirte Chloressigsäure aus der Flüssigkeit aus, welche an ihren Eigenschaften leicht erkannt werden konnte.

Das rohe ölige Product, welches durch Einwirkung des Chlors auf den schwefligsauren Aether entsteht, verhält sich mithin zu Wasser wie ein Gemenge von Chlorschwefelsäure SO_2 Cl, Perchloraldehyd und Perchlorkohlenstoff. Es ist bekannt, dass die Chlorschwefelsäure Regnault's sich sehr leicht in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt und dass das Chloraldehyd sich hierin langsam auflöst und Salzsäure und Chloressigsäure entstehen lässt.

Die obigen Reactionen stehen mit dieser Ansicht recht gut im Einklang.

Das chlorhaltige Product löst sich in absolutem Weingeist unter lebhafter Wärmeentwickelung auf. Die mit Wasser verdünnte Lösung setzt ein öliges Product ab, welches einen aromatischen Geruch hat und ohne Zweifel Chloressigsäureäther ist. Die wässrige Flüssigkeit trübt sich durch Barytsalze kaum.

Das chlorhaltige Product, dem man durch Waschen mit Wasser die Chlorschwefelsäure, welche es enthält, entnommen hat, löst

sich gleichfalls sehr schnell in Weingeist, und dieser giebt mit Wasser ein öliges Product, welches neutral und in weingeistiger Kalilösung sehr leicht löslich ist; wenn man diese alsdann mit Wasser verdünnt, so trübt sie sich und lässt Perchlorkohlenstoff in weissen Flocken fallen.

In flüssiges Ammoniak gegossen, macht es ein heftiges Geräusch, es entwickelt sich ein dichter, weisser Rauch und es fällt ein Niederschlag, welcher Chloracetamid und ein wenig Sesquichlorkohlenstoff enthält. Behandelt man diesen Niederschlag, nachdem man ihn gut ausgedrückt hat, mit heissem Wasser, so löst er sich zum grossen Theil auf und die Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in langen Prismen. Diese Krystalle haben einen süssen Geschmack, sind in kaltem Wasser fast unlöslich, lösen sich sehr schnell in flüssigem Ammoniak und die Flüssigkeit giebt beim Kochen mit Kali die Reactionen ameisensaurer Salze. Trocknes Ammoniakgas wird, wenn man es mit dem gechlorten schwefligsauren Aether zusammenbringt, davon absorbirt und die Masse wird dabei fest. Behandelt man darauf mit kaltem Wasser, so löst sich das Product zum Theil. Diese Auflösung wird zwar durch Chlorbaryum und salpetersaures Silber gefällt, allein es wird bei weitem noch nicht alle Schwefelsäure ausgefällt. Wenn man nämlich nach der Ausfällung mit Chlorbaryum die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kocht, so fällt eine reichliche Menge eines von Neuem erzeugten Niederschlages. Es ist demnach Sulphamid entstanden, welches bekanntlich ein Product der Einwirkung des Ammoniakgases auf Chloroschwefelsäure ist.

Alle diese Reactionen stimmen nur dahin überein, dass das chlorhaltige Product des schwefligsauren Aethers besteht aus Perchlorkohlenstoff $C_4\ Cl_6$, Chlorschwefelsäure SO_2Cl und Chloraldehyd $2\ SO_2,\ C_4\ H_5\ O + 22\ Cl = 2\ SO_2\ Cl + C_4\ Cl_6 + C_4\ Cl_4\ O_2 + 10H\ Cl$.

Diese Resultate stehen übrigens auch im Einklang mit denjenigen, welche **Malaguti** in seiner Arbeit über die zusammengesetzten Aether erhielt, aber sie zeigen auch zu gleicher Zeit, dass das Chlor auf den schwefligsauren Aether eben so einwirkt, als hätte man die Säure und das Oxyd isolirt. Dieses Verhalten ist von Wichtigkeit für die Betrachtungsweise der zusammengesetzten

Aetherarten; es führt dahin, das Bestehen der schwefligen Säure und das des Aethers im schwefligsauren Aether, und eben so in allen zusammengesetzten Aethern die Existenz der zu einer Säure und Base gruppirten Elemente anzunehmen.

XLI.

Ueber die Bildung des Urethans durch Einwirkung gasförmigen Chlorcyans auf Alkohol.

Von

Ad. Wurz.

(*Comptes rendus XXII.* 503.)

Das Cyanchlorür ist bekanntlich in Alkohol sehr auflöslich. Wenn man diese Lösung einige Zeit aufbewahrt, so verliert sie nach und nach ihren scharfen Geruch, und man sieht kleine weisse Krystalle von Salmiak an den Wänden des Gefässes sich absetzen. Diese Reaction wird durch das Sonnenlicht oder durch eine mässige Wärme sehr begünstigt. Unter diesen Bedingungen reagiren die Elemente des Cyanchlorürs auf die des Alkohols und veranlassen die Entstehung verschiedener Producte, unter welchen ich zuerst den Chlorwasserstoffäther und das Urethan nenne.

Um diese Reaction auszuführen, genügt es, einige Zeit hindurch die alkoholische Lösung des Cyanchlorürs der Sonne auszusetzen, oder noch besser, sie einige Stunden im Wasserbade zu erwärmen. Man bedient sich dazu eines Ballons mit langem Halse, welchen man am Ende vor der Lampe zuschmilzt; zweckmässig wählt man denselben recht stark und von einer Capacität, dass ungefähr die Hälfte desselben nur von der darin enthaltenen Flüssigkeit erfüllt wird.

Nach Verlauf einiger Stunden lässt man erkalten und unterwirft die vom gebildeten Salmiak getrennte Flüssigkeit der Destillation. Dieselbe beginnt bei 50 Grad, aber der Siedepunct steigt sehr bald. Wenn man in einer stark gekühlten Vorlage die ersten Portionen des Destillats sammelt, so trennt sich davon eine Schicht einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, welche noch unter 20

Grad siedet und mit weisser, grün gesäumter Flamme brennt. Diese Flüssigkeit besteht grossen Theils aus Chlorwasserstoffäther. Nachdem dieser Aether abdestillirt ist, erhält sich der Siedepunct lange auf 80 Grad, steigt gegen das Ende nach und nach und im Halse der Retorte condensirt sich eine feste, völlig weisse Substanz in breiten blättrigen Krystallen. Dieser Stoff siedet bei 180 Grad und destillirt ohne Veränderung; er ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und zeichnet sich durch sein Bestreben, Krystalle von grosser Schönheit zu bilden, aus. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,280 Grm. des Stoffes gaben 0,411 Kohlensäure und 0,198 Wasser. Diess giebt in hundert Theilen:

Kohlenstoff	40,03
Wasserstoff	7,84.

Die Formel $C_6\ H_7\ NO_4$ verlangt:

Kohlenstoff	40,37
Wasserstoff	7,84.

Diese Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Urethans, welches Dumas vor 12 Jahren entdeckte, indem er Ammoniak auf Chloroxycarbonäther wirken liess.

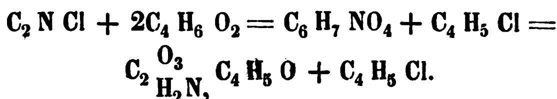
Um alle Zweifel in dieser Beziehung zu heben, bestimmte ich die Dampfdichte des von mir erhaltenen Körpers. Es wurden für diesen Versuch folgende Data erhalten:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,210
Inhalt desselben	197,5 Cb. C.
zurückgebliebene Luft	2 Cb. C.
Temperatur des Dampfes	203°
Temperatur der Luft	14°
Luftdruck	756 Mm.

Diese Elemente geben für die Dichtigkeit des Dampfes der analysirten Substanz die Zahl 3,13. Dumas hat 3,14 gefunden.

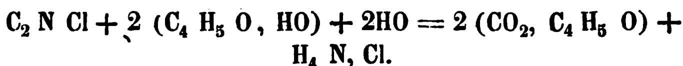
Die Reaction, welche die Entstehung des Urethans unter den angegebenen Bedingungen veranlasst, ist leicht einzusehen. Ein Aequivalent Cyanchlorür, indem es auf die Elemente von zwei Aequivalenten Alkohol reagirt, giebt 2 Aequivalente Urethan oder

Carbonamidäther und ein Aequivalent Chlorwasserstoffäther:



$$C_2 N Cl + 2C_4 H_6 O_2 = C_6 H_7 NO_4 + C_4 H_5 Cl =$$
$$C_2 {O_3 \atop H_2 N,} C_4 H_5 O + C_4 H_5 Cl.$$

Neben diesen Producten bildet sich noch in Folge einer secundären Reaction eine gewisse Quantität Salmiak. Die Bildung dieses Körpers, welche durch die gänzliche Zerlegung des Chlorcyans veranlasst wird, lässt sich leicht einsehen, wenn man die gleichzeitige Bildung von Kohlensäureäther annimmt:



$$C_2 N Cl + 2 (C_4 H_5 O, HO) + 2HO = 2 (CO_2, C_4 H_5 O) + H_4 N, Cl.$$

Ich muss indessen sagen, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Gegenwart des Kohlensäureäthers in den Producten dieser Reaction nachzuweisen.

Liebig und Wöhler haben vor einigen Monaten bekannt gemacht, dass, wenn man den Dampf wasserhaltiger Cyansäure in Alkohol oder Aether leitet, man neben Cyanüräther einen schmelzbaren, flüchtigen, in durchsichtigen Platten krystallisirenden Körper erhält, welcher sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und dessen Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt ist:



$$Cy O, AeO + 2 Aq.$$

Dieser Stoff würde nach Liebig und Wöhler cyansaurer Aether, mit 2 Aequivalenten Wasser verbunden, sein.

Ich muss hervorheben, dass vorstehende Formel identisch mit der des Urethans ist, und dass der gewässerte cyansaure Aether sich durch seine Eigenschaften und die Art seiner Bildung dem Carbonamidäther oder dem Urethan ausserordentlich nähert. Wenn, wie ich glaube, diese beiden Substanzen identisch sind, so würde dieser Umstand, indem er uns die merkwürdige Halbirung der gewässerten Cyansäure kennen lehrte, den Beobachtungen Liebig's und Wöhler's ein neues Interesse verleihen.

XLII.

Ueber Salzwasserproben und Bitumen, welche durch den Missionair Bertrand an den Director des Seminars der ausländischen Missionen, Hrn. Voisin, geschickt worden sind.

Bericht von ***Boussingault.***

(*Comptes rendus XXII*, 667.)

Das Salzwasser ist röthlich trübe, weil es etwas Thon aufgeschwemmt enthält, welcher sich in der Ruhe nicht völlig absetzt. Eine sehr kleine Menge einer schleimigen Materie, wahrscheinlich aus dem Bambusstück herrührend, in welchem das Wasser aufbewahrt war, verhindert das Niederfallen des Thones. Diess Soolwasser enthält keine Spur von Sulphaten, nach dem Filtriren gab es bei der Analyse:

Chlornatrium	16,0	21,2
Chlorcalcium	3,9	
Chlormagnesium	1,3	
Chlorammonium	Spuren	
organische Stoffe	Spuren	
Wasser	78,8	
	100,0.	

In der, nach Abscheidung, zurückbleibenden Mutterlauge fand sich weder Jod noch Kali, freilich rührte dieselbe von einer kleinen Quantität Material her. Durch Hinzufügung eines kaustischen Alkali's entwickelt sich ein sehr deutlicher Geruch nach Ammoniak.

Das Bitumen, bei auffallendem Lichte gesehen, ist von dunkelgrüner Farbe, bei durchgehendem Lichte erscheint es braun. Seine Consistenz bei 15 Grad ist ölähnlich. Es löst sich ohne Rückstand in Schwefeläther, Alkohol löst es nicht merklich auf. Der Destillation mit Hülfe eines Wachsbades, welches die graduelle Steigerung der Temperatur gestattet, unterworfen, entliess

es bei 100 Graden ein riechendes farbloses Oel, welches die charakteristischen Eigenheiten der Naphta besass. Dieser Stoff kommt nur in geringer Menge im chinesischen Bitumen vor. Um eine fortschreitende Destillation zu erhalten, musste die Wärme auf 150 und 200 Grad gesteigert werden. Man erhielt nun, ohne dass dabei ein Aufsieden stattfand, einen Kohlenwasserstoff von blassgelber Farbe, welcher alle Eigenschaften des Petrolens, des flüssigen Theils der weichen und klebrigen Bitumen, besass. Als die Temperatur der Retorte auf fast 260 Grad gesteigert wurde, blieb in derselben eine Substanz von glänzend schwarzer Farbe zurück, welche beim Erkalten fest wurde und welche man mit Asphalt vergleichen konnte. Beim Arbeiten mit einigen Grammen des Stoffes liessen sich die verschiedenen erwähnten Producte genau genug bestimmen, um für das untersuchte Bitumen folgende Zusammensetzung aufstellen zu können:

Sehr flüchtiges, der Naphta ähnliches Oel	1,0
Petrolen	86,5
festes, dem Asphalt ähnliches Bitumen	12,5
	100,0.

Ueber das Vorkommen der beiden untersuchten Producte theilt der Missionair in China, Imbert, Folgendes mit. Das Soolwasser kommt von den Soolbrunnen, das Bitumen von den Feuerbrunnen „*ho tsing*". In der Provinz *Szu tchhuan*, berühmt durch die Zahl und Wichtigkeit ihrer Salzquellen, rechnet man auf einen Flächenraum von ungefähr 50 Quadratlieues 30,000 bis 40,000 solcher Brunnen. Alle diese Brunnen sind Bohrlöcher; sie haben gewöhnlich eine Tiefe von 500 bis 600 Meter bei einem Durchmesser von 2 Decimetern; dieselben werden mit einem Seilbohrzeug ausgeführt. Zum Schöpfen der Soole bedient man sich eines Bambusrohres von 8 Meter Länge, welches an seinem untern Ende mit einem Ventil versehen ist. Man gewinnt ungefähr ein Fünftheil bis ein Viertheil der Soole sehr scharfes Salz. Diese Ausbeute stimmt mit den Resultaten der Analyse überein, denn die untersuchte Soole enthielt 21 % Salze, unter welchen in sehr reichlicher Menge Chlorcalcium und Chlormagnesium sich finden.

Aus diesen Soolbrunnen entweicht ein sehr brennbares Gas; es ist deshalb gefährlich, einen brennenden Körper ihrer Mün-

dung zu nähern. Sehr häufig bohrt man absichtlich solche Gasbrunnen. Diese Feuerbrunnen sind in *Tseu-lieou-tsing*, einer Gegend, welche ungefähr 16 Myriameter vom Wohnorte Imbert's entfernt ist, sehr gemein. Als die Soole in einem dieser Brunnen ausblieb, bohrte man bis auf 1000 Meter; die Soole erschien nicht wieder; als aber der Bohrer zu dieser enormen Tiefe gekommen war, erschien plötzlich ein Gasstrahl, welcher jetzt als Brennmaterial benutzt wird, indem man das Gas durch eine Röhrenleitung von Bambus, welche mit Röhren von gebranntem Thon endet, unter die Abdampfkessel führt; das überflüssige Gas dient zur Erleuchtung der Salinenräume.

Nach Imbert besitzt das Gas dieser Feuerbrunnen einen sehr starken Geruch nach Bitumen, eine Eigenschaft, welche die Anwesenheit des Bitumens in den salzführenden Erdschichten China's sehr wahrscheinlich macht. Diese Vermuthung ist durch die von Bertrand gemachte Sendung von Soolproben zur Gewissheit geworden.

Die chemische Analyse der Soole und des Bitumens aus den chinesischen Bohrbrunnen vervollständigt die Nachrichten, welche wir Imbert darüber verdanken, und Bertrand hat der Wissenschaft durch Uebersendung dieser Proben einen wahren Dienst geleistet.

XLIII.

Ueber die successive Entwickelung der vegetabilischen Stoffe bei der Cultur des Weizens.

Von

Boussingault.

(*Comptes rendus XXII*, 617.)

Diese Untersuchungen haben für das successive Steigen der organischen Stoffe auf der Oberfläche eines Hectare die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate gegeben.

Zeiten, zu welchen die Pflanzen gesammelt wurden.	Gewicht der getrockneten Pflanzen auf das Hectare.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Mineralische Bestandtheile.
	Kil.	Kil.	Kil.	Kil.	Kil.	Kil.
Am 19. Mai 1844.	689	257,0	40,0	354,1	12,4	25,5.
Am 9. Juni.	2631	1007,7	163,1	1370,7	23,7	65,8.
Zuwachs vom 19. Mai bis 9. Juni.	1942	750,7	123,1	1016,6	11,3	40,3.
Am 15. August, Ernte.	4666	1735,8	317,3	2324,3	42,0	186,6.
Zuwachs vom 9. Juni bis 5. August.	2035	728,1	154,2	953,6	18,3	120,8.

Ich hatte auch die nöthigen Materialien zur Ausführung einer gleichen Arbeit mit einer Hülsenfrucht gesammelt; der gewonnene Zuwachs an trocknem vegetabilischem Stoff war dem Gewicht nach so bedeutend zwischen dem Blühen und Reifen der Bohnen, dass ich von einer genauen Ausführung der Analyse, welche zu denselben Ergebnissen als der mitgetheilte Versuch über das Wachsthum des Weizens führen musste, abstehen konnte. Diese Resultate führen zu einem von den Angaben Mathieu's de Dombasle ganz abweichenden Schlusse, denn sie zeigen, dass auch nach dem Blühen die Pflanzen fortfahren, die Elemente des Bodens und der Atmosphäre in sich aufzunehmen.

Bemerkungen Biot's über die Mittheilung Boussingault's.

Die interessanten Versuche, welche Boussingault mitgetheilt hat, lösen die Frage, welche er sich gestellt hat, vollständig. Die erhaltenen Resultate werden aber, wie ich glaube, vervollständigt und bestätigt, wenn man sie mit den Erscheinungen der fortschreitenden Assimilation zusammenstellt, welche ich vor schon 13 Jahren in einer besondern Abhandlung „Ueber die Anwendung der Circularpolarisation zur Analyse der Gräser," (*Nouvelles annales du museum d'histoire nat. III*, 47 *s.*) mitgetheilt habe. Ich konnte darnach die fortschreitende Entwickelung der Stoffe, welche ein Drehungsvermögen besitzen, in den Wurzeln,

Stengeln, Blättern und Aehren, sowohl im Weizen als im Roggen, von dem Zeitraume vor dem Blühen bis zur völligen Reife verfolgen, und ich habe die Umbildungen nachgewiesen, welche diese Stoffe nach und nach beim Durchgang durch die verschiedenen Organe während der Vegetationsperiode der Pflanzen erleiden. Diese Versuche könnten jetzt mit Anwendung der neuern Vorsichtsmaassregeln und des vervollkommneten Verfahrens der Inversion, welches Soubeiran und ich zur Analyse der zuckerhaltigen Stoffe des Maïs angewendet haben *), bei weitem genauer gemacht werden. Dieselben würden zweckmässig mit der chemischen Analyse vereinigt werden, um im lebenden Organismus einer Pflanze eine grosse Zahl verschiedenartiger organischer Producte, deren Kenntniss so wichtig ist, zu erkennen, da man bei der Analyse nur ihre Gesammtmasse als Gemisch erhält. Es ist daher zu bedauern, dass die Chemiker und Naturforscher sich diese Art zu experimentiren noch nicht angeeignet haben, welche unter ihren Händen so fruchtbar werden könnte.

XLIV.
Gänsefett und Oelsäure.

Eine gründliche Untersuchung des Gänsefettes und der Oelsäure ist von Dr. J. Gottlieb in Prag ausgeführt worden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1846.)

Das Gänsefett enthält ausser Oelsäure Talg- und Margarinsäure. Das von der Oelsäure befreite Gemenge beider Säuren schmolz bei 58°, während man doch einen in der Mitte zwischen den Schmelzpuncten der Stearin- und Margarinsäure liegenden Schmelzpunct hätte erwarten sollen. Directe Versuche zeigten, dass Gemische beider Säuren häufig unter 60° schmelzen, etwa so wie gewisse Metalllegirungen bei niedrigerer Temperatur schmelzen als die Metalle. So lag z. B. der Schmelzpunct einer Mischung von 10 Talgsäure mit 25—30 Margarinsäure bei 56°, der von 10 : 10 Theilen bei 58°, der einer Mischung von 30 Talgsäure

*) *Comptes rendus XV*, 523.

mit 10 Margarinsäure aber bei 65,5° C. Die Gemenge zeigten übrigens einen matten Bruch, nicht das glänzend krystallinische Ansehen der reinen Säuren.

Bekanntlich differiren die Resultate, welche bei Untersuchung der Oelsäure erhalten worden sind, bedeutend unter einander. Die Oelsäure absorbirt nämlich Sauerstoff, wie schon Bromeis bemerkt hat, und die untersuchten Oelsäuren scheinen Gemenge von einer Substanz mit ihren Oxydationsproducten gewesen zu sein, die vielleicht zum Theil schon im Organismus des Thieres und der Pflanze selbst entstehen. Der Verf. war deshalb bemüht, alle seine Versuche bei abgehaltener Luft, im Vacuum oder in einem Kohlensäurestrome auszuführen. Die rohe Oelsäure, d. h. die durch Bleioxyd und Aether von allen festen Säuren befreite, enthält, sie mag aus Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett oder Butter dargestellt sein, neben reiner Oelsäure noch Oxydationsproducte derselben und eine braune färbende Substanz. Um reine Säure zu erhalten, wird die rohe mit Ammoniakflüssigkeit in grossem Ueberschusse versetzt, um die Bildung von saurem Salze zu verhindern, und sodann mit Chlorbaryum gefällt. Der niederfallende ölsaure Baryt wird getrocknet und mit Alkohol von mittlerer Stärke gekocht, wobei er zu einer zähen Flüssigkeit wird. Es löst sich ein Theil des reinen ölsauren Baryts und fällt beim Erkalten in krystallinischen Schüppchen nieder. Diess wird wiederholt. Das gesammelte Barytsalz wird mit Alkohol umkrystallisirt und stellt dann ein weisses, fein krystallinisches Pulver dar, das bei 100° nicht schmilzt. Zur Gewinnung des Oelsäurehydrats wird das Barytsalz mit Weinsäure zerlegt. Ein anderes Verfahren ist folgendes. Rohe Oelsäure erstarrt bei 6—7° zu einer festen Masse. Die Eigenschaft, zu erstarren, ist aber nur der reinen Oelsäure eigenthümlich, während die Oxydationsproducte flüssig bleiben. Durch Auspressen kann die Säure also gereinigt werden. Zuletzt setzt man ihr Alkohol zu, erkaltet nochmals und presst die krystallinische Masse wieder aus. Diess wird fortgesetzt, bis die Säure in einem Kohlensäurestrome bei + 14° schmilzt. Diese Methode ist jedoch nicht immer anwendbar.

Die reine Oelsäure ist über + 14° eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack, welche blaues Lakmuspapier nicht röthet, selbst wenn sie in Weingeist gelöst ist. Bei etwa 4° über 0 wird sie fest, krystallinisch. Sie kann nicht unverän-

dert destillirt werden. Im festen Zustande zieht sie keinen Sauerstoff an, die flüssige Säure dagegen oxydirt sich sehr leicht und schnell.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Aequivalente.			Ber.	1. Aus Olivenöl.	2. A. Olivenöl.	3. A. Olivenöl.	4. Aus Gänsefett.
C	36	2700	76,59	76,51	76,37	76,12	76,34
H	34	425	12,06	12,12	12,09	12,16	12,20
O	4	400	11,35	11,37	11,54	11,72	11,46
		3525	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Darstellung neutraler Salze ist schwierig. Das ölsaure Bleioxyd gab die Formel $C_{36} H_{33} O_3 + PbO$, womit die des ölsauren Baryts übereinstimmt. Das Borsäurehydrat ist also $C_{36} H_{33} O + HO$.

Durch salpetrige Säure wird die reine Oelsäure zu Elaidinsäure umgewandelt, ohne dass sich eine Spur des rothen Körpers bildet, der bei Behandlung roher Oelsäure mit salpetriger Säure entsteht. Die Versuche über die Zusammensetzung der Elaidinsäure gaben dem Verf. dasselbe Resultat, welches auch die Versuche von Meyer nach erfolgter Correction wegen des Kohlenstoffatoms lieferten. Wir führen nur die Analyse des Silbersalzes an.

			Ber.	Gef.	Mayer.
C	36	2700,0	55,51	55,34	55,34
H	33	412,5	8,49	8,51	8,65
O	3	300,0	6,16	6,46	6,13
AgO		1451,6	29,84	29,69	29,88.

Das Hydrat ist $C_{36} H_{34} O_4$. Zusammensetzung und Atomgewicht der Oelsäure und der Elaidinsäure sind also einander gleich. Im erstarrten Zustande sind sich die beiden Substanzen vollkommen ähnlich; während aber die Oelsäure in der Kälte aus Wein-

geist in Nadeln krystallisirt, bildet die Elaidinsäure Blätter. Oelsäure röthet Lakmus nicht, Elaidinsäure aber ist stark sauer. Uebrigens wird die Elaidinsäure bei Luftzutritt auch leicht oxydirt, besonders beim Erwärmen. Margarinsäure wird nach des Verf. Erfahrungen nicht in Elaidinsäure umgewandelt.

Unter den Destillationsproducten der Oelsäure finden sich Caprinsäure und Caprylsäure, vielleicht auch Valeriansäure und Buttersäure. Capronsäure konnte nicht entdeckt werden. Das Hauptproduct ist bekanntlich Fettsäure. Bei der Destillation der Elaidinsäure konnte die Bildung von Caprin- und Caprylsäure nicht wahrgenommen werden.

XLV.

Ueber die Zersetzung, welche die Knochen durch Caries erleiden,

hat Freih. von Bibra Versuche angestellt. Die untersuchten Knochen waren: A. Ein Stück der von Caries befallenen Tibia von einem 65jährigen Manne, von der oberen Hälfte des Unterschenkels und der Amputationsstelle entnommen. B. Ein Knochenstück, 2″ weit von dem Gelenkende. C. Ein Knochenstück aus der spongiösen Substanz der Gelenkknöpfe selbt. D. Ein Stück aus der Mitte des stark angegriffenen Astragalus. Es wurden erhalten:

	A.	B.	C.	D.
Phosphorsaurer Kalk	51,02	32,74	25,83	12,99
kohlensaurer Kalk	8,01	7,24	4,45	4,22
phosphorsaure Talkerde	1,87	1,31	0,97	0,82
in Wasser lösliche Salze	0,90	0,81	0,71	0,70
Knorpelsubstanz	36,99	33,51	29,04	51,86
Fett	1,21	24,75	39,00	29,41
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Und nach Abzug des Fettes:

Knorpel	37,44	44,05	47,60	73,46
erdige Theile	62,56	55,95	52,40	26,54.

In einem zweiten Falle, einer bei einem 24jährigen Manne in Folge einer vernachlässigten Distorsion eingetretenen Caries, wurden folgende Stücke untersucht: A. Stück der Tibia an der Amputationsstelle. B. Spongiöse Substanz des cariösen Gelenkknopfes. C. Die Osteophyten, mit welchen der Knochen bedeckt war.

Phosphorsaure Kalkerde	58,34	25,88	45,20
kohlensaurer Kalk	6,34	7,01	6,73
phosphorsaure Talkerde	1,02	0,90	0,92
Salze	0,83	0,71	0,82
Knorpel	32,09	39,64	39,04
Fett	1,38	25,86	7,31
	100,00	100,00	100,00.

Fettfrei:

Knorpel	32,53	53,60	42,11
erdige Theile	67,47	46,40	57,89
	100,00	100,00	100,00.

Die von Fett befreite spongiöse Substanz zweier Mittelfussknochen desselben Individuums gab:

	Astragalus.	Metatarsus.	
Knorpel	51,73	52,22	52,81
erdige Theile	48,27	47,78	47,19
	100,00	100,00	100,00.

In einem dritten Fall einer Caries am Oberschenkel einer Frau von 50 Jahren, welche an diesem Uebel starb, waren besonders die Gelenkfläche und der Untertheil der Femur ergriffen. Untersucht wurde A. der mittlere Theil des Knochens, an dem sich ausser einer gewissen Rauhigkeit nichts Auffallendes weiter zeigte. Es war B. ein Stück aus der theilweise mit Osteophyten bedeckten und von Caries ergriffenen Stelle, nicht weit von dem Gelenkende.

Die Analyse gab:

	A.	B.
Phosphorsaurer Kalk	54,33	32,57
kohlensaurer Kalk	5,87	4,28
phosphorsaure Talkerde	0,92	0,70
Salze	0,71	0,72
Knorpel	33,85	52,38
Fett	4,32	9,35
	100,00	100,00

Knorpel	35,45	57,78
erdige Theile	64,55	42,22
	100,00	100,00.

Die folgende Analyse war über ein compactes Stück eines Theiles einer cariösen Ulna angestellt.

Phosphorsaure Kalkerde	44,91
kohlensaurer Kalk	4,25
phosphorsaure Talkerde	0,73
Salze	0,72
Knorpelsubstanz	39,37
Fett	10,02
	100,00.

Fettfrei:

Knorpel	43,75
erdige Theile	56,25
	100,00.

Die Elementaranalysen des Knorpels, welcher durch Ausziehen des Knochens mit Salzsäure dargestellt wurde, gaben:

I. *Von der Tibia.*

	I.	II.
Kohlenstoff	50,125	50,786
Wasserstoff	7,082	6,711
Stickstoff	18,558	18,760
Sauerstoff	24,235	23,743
	100,000	100,000.

II. *Von der Ulna.*

	I.	II.
Kohlenstoff	50,400	49,863
Wasserstoff	6,965	6,985
Stickstoff	18,247	18,517
Sauerstoff	24,388	24,642
	100,000	100,000.

(Ann. d. Chem. u. Ph. 1846. 3.)

XLVI.
Ueber Harnoxyd (Xanthikoxyd) und Guanin.

Unger hat aus dem Guano mittelst Salzsäure eine krystallisirbare Substanz ausgezogen, die er für identisch hielt mit dem von Liebig und Wöhler analysirten Harnoxyd oder Xanthikoxyd, welche Namen er mit *Xanthin* vertauscht. Indessen ist das Xanthikoxyd in Salzsäure unlöslich und die Analyse ergab eine Differenz im Stickstoffgehalt von fast 10 p. C.

Unger hat nun Gelegenheit gefunden, den Rest reinen Harnoxyds, welcher von den Analysen Liebig's und Wöhler's übrig geblieben war, zu analysiren. Das Verhältniss von $\dot{C}$: N fand sich = 10 : 4, wie es früher von L. und W. gefunden worden war. Seine Formel ist daher die von diesen Chemikern angegebene $C_{10} N_4 H_4 O_4$. Die aus dem Guano dargestellte Substanz giebt das Verhältniss von $\dot{C}$: N = 2 : 1, d. h. wie im Cyan, während das Harnoxyd das der Harnsäure liefert. Unger bemerkt deshalb, dass mit Unrecht der Körper aus dem Guano als Xanthin beschrieben worden sei. Er schlägt dafür den Namen *Guanin* vor. Eine Verwandlung des Guanins in Harnoxyd ist bisher nicht gelungen. Bei der Oxydation des Guanins tritt ein Körper auf, welcher in kleinen regelmässigen Prismen krystallisirt, schwer in Wasser löslich ist und sich mit Basen verbindet. Er hat die Zusammensetzung der Harnsäure + Sauerstoff und Wasser. Seine Formel ist $C_{10} N_4 H_5 O_9$. Ob er eine Ueberharnsäure, reducirbar zu Harnsäure, oder eine höhere Oxydationsstufe des Harnoxydradicals sei, bleibt vorläufig noch unentschieden. (Ann. d. Chemie u. Pharm. April 1846.)

XLVII.

Ueber den Terpentincampher.

Wiggers hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1846) Versuche über den Terpentincampher mitgetheilt. Das günstigste Verhältniss, um diesen Körper in grösseren Mengen zu erhalten, fand er in 8 Th. Terpentinöl, 2 Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 p. C. und einem Theil Weingeist von 80 p. C. Dieses Gemenge wird während einiger Tage wiederholt geschüttelt, bis sich der Campher beim ruhigen Stehenlassen bei 20—25° aus der Flüssigkeit ausscheidet. Der Terpentincampher bildet sich nur aus derjenigen Modification des Terpentinöls, welche mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung giebt; aus einem Oele, welches nicht mit Salzsäure verbunden werden konnte, wurde auch kein Terpentincampher erhalten. Ganz auf dieselbe Weise wie die Salpetersäure wirkt Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure.

Man erhält den Terpentincampher nach dieser Methode in noch ein wenig gefärbtem Zustande. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren, zu welchem Zwecke man denselben in kochendem Wasser auflöst. Die Analyse dieses reinen Camphers erwies, dass er ein Hydrat des Terpentinöls ist; sie entspricht der folgenden Formel: C_{20} H_{16} 6HO.

	Berechnet.	
C_{20}	63,21	63,31
H_{22}	11,55	11,55
O_6	25,24.	

Erhitzt man diesen Körper bis zum Schmelzen, so verliert er 2 Aeq. Wasser und der geschmolzene Körper, welchen man dadurch erhält, ist: C_{20} H^{16} + 4HO.

Bringt man eins dieser beiden Hydrate in ein Gefäss, in welches man trocknes salzsaures Gas strömen lässt, so wird der Campher flüssig, er erwärmt sich dabei und man erhält zwei farblose Schichten; die untere ist flüssige Salzsäure, aus dem Wasser

des Camphers gebildet, die obere, ölähnliche, ist eine Verbindung von Terpentinöl mit Salzsäure: C_{20} H_{16}, H Cl.

Als Terpentincampher mit Jodwasserstoffsäure behandelt wurde, entstand nicht eine analoge Verbindung, sondern das Hydrat des Terpentinöls mit einem Aeq. Wasser. Die untersuchten Körper sind also Verbindungen von Terpentinöl mit 1, 4 und 6 Aeq. Wasser und mit einem Aeq. Salzsäure.

XLVIII.

Beschreibung eines Verfahrens, mittelst blausaurem Eisenoxyd-Kali auf wollenen Garnen in Blau zu schattiren.

Von

Dr. Meitzendorff in Magdeburg.

(Aus den Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen. März und April 1846.)

Einleitung.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen stellte 1837 folgende Preisaufgabe:

„Die *silberne Denkmünze*, oder deren Werth, und ausserdem *Fünf Hundert Thaler* für die Darstellung oder Mittheilung eines Verfahrens zur Darstellung einer Farbenschattirung von mindestens acht Abstufungen, vom ganz hellen bis zum dunkeln Blau, aus blausaurem Eisenkali auf wollenen Geweben oder Garnen.“

„Es kommt vorzüglich auf die *hellen* Farben an, die denen, welche aus Sächsischblau erzeugt werden, eben so an Glanz und Lebendigkeit voranstehen, als die dunklen Farben aus blausaurem Kali den entsprechenden, mit schwefelsaurem Indigo gefärbten.“

„Der Verein erklärt sich bereit, die sich damit Beschäftigenden, auf Verlangen, durch Auskunft in technischer Hinsicht, durch Ausführung der Versuche im Grossen, zu unterstützen.“

Der Herr Dr. Meitzendorff in Magdeburg hatte im October 1843 eine Bewerbung um vorstehende Preisaufgabe einge-

reicht. Im Laufe des gedachten Jahres war aber nach einer ursprünglich französischen Erfindung ein Präparat in den Handel gekommen, welches die Erledigung des in der Preisaufgabe enthaltenen Verlangens in Aussicht stellte. Es war daher beschlossen, die Aufgabe für das Jahr 1844 fallen zu lassen, als die Preisbewerbung des vorstehend genannten Herrn Bewerbers einlief. Die offene Darlegung des interessanten Verfahrens, so wie die wissenschaftliche Begründung desselben veranlassten jedoch nicht nur die Annahme der Bewerbung, sondern auch die Einleitung von Versuchen im praktischen Maassstabe, wie sie durch die Fassung der Aufgabe angeboten waren.

Diese Versuche haben nun im Laufe der Jahre 1844 und 1845 vor einer Commission stattgehabt, allerdings mit Unterbrechungen, die in der Schwierigkeit der Sache selbst, wie in dem entfernten Wohnsitze des Herrn Bewerbers ihren Grund hatten. Es ist zwar nicht geglückt, mit dem Verfahren des Herrn Dr. Meitzendorff den eigentlichen Hauptpunct der Preisaufgabe zu erfüllen, nämlich die Darstellung *heller* Farbentöne, die denen, welche aus Sächsischblau erzeugt werden, eben so an Glanz und Lebendigkeit voranstehen, als die dunklen Farben aus blausaurem Eisenkali den entsprechenden, mittelst schwefelsaurem Indigo gefärbten. Aber auch weder mit der erwähnten französischen Erfindung, noch durch andere übliche Verfahrungsweisen, mit denen vergleichende Versuche unternommen sind, ist die obige Bedingung zu erreichen gewesen. Das Verfahren des Herrn Bewerbers hat aber im Allgemeinen eben so gute, oder noch bessere Resultate gegeben, als alles andere bisher bekannt Gewordene.

Die Darlegung des Verfahrens und der Wirkungen der einzelnen Bestandtheile werden aber den Färbereien von grossem Nutzen sein. Ein Fortschreiten in der Sache im Allgemeinen, so wie die Modification für örtliche und verschiedenartige Zwecke, welche in der Praxis vom höchsten Werthe ist, dürften durch diese Veröffentlichung zu erreichen sein.

Herrn Dr. Meitzendorff ist für die Mittheilung, auf Grund des Gutachtens einer zur Prüfung des Gegenstandes ernannten Commission, eine Geldprämie von 500 Thalern zuerkannt worden.

Beschreibung des Verfahrens.

Das Material, welches bei Darstellung einer Farbenschattirung in Blau auf wollenen Geweben und Garnen in letzterer Zeit in Anwendung gebracht ist, ist das blausaure Eisenoxyd-Kali, auch rothes Blutlaugensalz und Kaliumeisencyanid genannt. Die Darstellungsweise desselben aus dem gelben Blutlaugensalze ist zu bekannt, als dass wir uns hier bei der Beschreibung desselben verweilen sollten, um so weniger, als es für den praktischen Färber kaum lohnen würde, sich darauf einzulassen. Die chemischen Fabriken bringen das Salz zu einem Preise in den Handel, zu welchem es sich der Färber, bringen wir die zeitraubenden Operationen in Anschlag, nicht darzustellen vermag. Man erhält das blausaure Eisenoxydkali entweder in trockner krystallinischer Form, oder als eine Auflösung, die mehr oder weniger verdünnt ist. Beide Formen eignen sich zur Darstellung einer Composition, mittelst welcher das Schattiren in Blau vorgenommen werden kann.

Da aber die Auflösungen des blausauren Eisenoxydkali's, wie sie im Handel vorkommen, von einem veränderlichen Gehalte sein können, so sind dieselben zum Anhaltspuncte bei der Zusammensetzung einer Composition zum Schattiren in Blau nicht anwendbar. Wir können nur von dem festen und trocknen Salze, dessen Gehalt ein bestimmter ist, ausgehen; dasselbe erscheint in granatrothen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen.

Für jede 10 Pfund der zu schattirenden Wolle rechnen wir, je nachdem die Wolle gröber oder feiner ist, oder sich leichter oder schwerer färben lässt,

an trocknem blausaurem Eisenoxydkali	25	bis	32	Loth.
„ Zinnchlorid (ohne Salpetersäure bereitet)	$6\frac{1}{2}$	„	8	„
„ krystallisirter Weinsteinsäure	8	„	10	„
„ krystallisirter Oxalsäure	8	„	10	„

Ausserdem verwenden wir später als Zusatz zur Flotte $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfund Schwefelsäure, welche vor dem Zusatze mit viermal so vielem Wasser vorsichtig verdünnt worden. Obige Menge blausaures Eisenoxydkali wird in dem vierfachen Gewicht Wasser (100 bis 128 Loth) unter öfterem Umrühren aufgelöst, desgleichen die andern genannten Substanzen, als das Zinnchlorid, die Weinstein- und Oxalsäure, in einem anderen Gefässe in 100 bis 125 Loth

Wasser, welches zur Beschleunigung der Operation erwärmt angewendet wird. Sobald die Auflösung beider Theile vollständig vor sich gegangen ist, schüttet man dieselben zusammen und mischt Alles gut durch einander. Hiernach ist die Composition zum Gebrauche fertig.

Man kann nun auch, nach der Bereitung der Composition, dieselbe in ihrem ziemlich concentrirten Zustande auf 40 bis 50° R. erwärmen und sie bei dieser Temperatur eine längere Zeit erhalten. Bei diesem Erwärmen gehen eigenthümliche Zersetzungen in der Composition vor, es entwickelt sich freie Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine tiefe, vollkommen undurchsichtige, violettrothe Farbe an, wogegen die unerwärmte Composition wenig intensiv und olivengrün gefärbt erscheint. Die letztere giebt beim nachherigen Färben der Wolle einen grünlichen Ton, der erst durch anhaltendes Kochen in einen blauen übergeht; dagegen färbt die vorher erwärmte Composition die Wolle von Anfang an mehr blau, doch scheint die letztere eine geringere färbende Kraft zu besitzen. Es ist diess erklärlich, da durch das Erwärmen der Composition im concentrirten Zustande die Veränderungen bereits eingeleitet und fortgesetzt sind, welche das rothe Blutlaugensalz erleiden muss, um Berlinerblau zu bilden. Diese Zersetzung ist aber vor sich gegangen, ohne dass sie der Wolle, welche später damit gefärbt werden soll, zu Gute kommen konnte. Die Wolle findet mithin die Composition in ihrer Zersetzung um ein Stadium voraus, sie behält die Zeit nicht mehr, welche nöthig ist, um sich das Berlinerblau aneignen zu können, und es wird endlich dadurch Gelegenheit zur Fällung von unlöslichem Berlinerblau gegeben, welches in diesem Zustande für die Wolle verloren ist.

Es scheint uns hiernach das vorherige Erwärmen der Composition nicht vortheilhaft zu sein. Eben so sind wir der Meinung, dass die Composition nicht zu lange Zeit vor ihrer Anwendung zubereitet werden muss, weil mit jedem Tage des Aufbewahrens, selbst in geschlossenen Gefässen, sich ein Theil zu zersetzen anfängt. Es bildet sich Berlinerblau, welches zu Boden fällt und dann für die Färberei verloren ist. Sollte die Composition nach längerem Stehen Krystalle an dem Boden des Gefässes absetzen, so müssen diese vor der Anwendung der Composition zum Färben aufgelöst und mit der Composition wieder

gleichmässig durchmischt werden. Es geschieht diess, indem man die Flüssigkeit von den Krystallen abgiesst, letztere für sich in heissem Wasser auflöst, dann aber die Flüssigkeit wieder in das erste Gefäss zurückthut und das Ganze gut durchschüttelt.

Nachdem wir uns nun über die Bereitungsart einer zweckmässigen Composition zum Schattiren in Blau ausgelassen haben, kommen wir auf deren Anwendung zum Schattiren selbst.

Zu diesem Zwecke wird ein Zinnkessel, der für die Quantität eines Schattens ausreichend gross ist, mit reinem Wasser angefüllt und bis auf 30 bis 40° R. erwärmt. Sodann wiegt man die erforderlichen Quantitäten von dem Farbematerial ab und nimmt von demselben etwa den vierten Theil. Mit diesem, der zum Färben des ersten und tiefsten Schattens ausreichend ist, stellt man die Flotte an. Von der Schwefelsäure, welche vorher ebenfalls abgewogen und verdünnt wurde, nimmt man die Hälfte und setzt sie der Flotte unter Umrühren zu.

Sobald die Substanzen mit dem Wasser in der Flotte gut durchgemischt sind, geht man mit einer Partie Wolle, die vorher gut gereinigt und gespült ist, in die Flotte ein, und färbt langsam an, indem die Wolle in der Flotte fleissig durchgenommen wird. Die Wolle färbt sich erst hellgrün, dann dunkelgrün, nimmt darauf einen bläulichen Ton an, der nach einiger Zeit immer mehr in ein dunkleres Blau übergeht, während welcher Zeit die Wolle fleissig gewendet werden muss.

Das Anfärben der Wolle dauert gegen $\frac{3}{4}$ Stunden. Sieht man die Wolle dunkelblau gefärbt, so bringt man die Flotte zum Kochen und setzt dasselbe $\frac{1}{2}$ Stunde ununterbrochen fort, nach welcher Zeit die Wolle gut dunkelblau gefärbt ist. Beim Probenehmen überzeugen wir uns, dass die Farbe gut blau ist, da selbst ein späteres und längeres Aussetzen an die Luft die Farbe nicht so schön macht, als sie durch das richtige Kochen in der Flotte werden kann. Hiernach nimmt man die Wolle, welche den ersten und tiefsten Schatten, der die Grundlage für die Schattirung abgeben soll, erhalten hat, heraus, lässt dieselbe ablaufen und auslüften. Hierauf wird die Flotte durch kaltes Wasser abgekühlt und mit ungefähr $\frac{1}{5}$ des ganzen Farbematerials und einem neuen Zusatz von Schwefelsäure zum zweiten Schatten angestellt.

Auch beim zweiten Schatten wiederholen sich die Erscheinungen, welche schon beim Färben des ersten erwähnt wurden, man

verfährt auch beim Färben dieses Schattens eben so wie bei dem ersten. Man nimmt die Wolle aus der Flotte heraus, sobald der Schatten in der Tiefe des Tons an den ersten Schatten herangefärbt ist, und lässt ablaufen und auslüften.

So wird fortgefahren mit dem Färben der nächsten Schatten, indem man jedesmal die Flotte abkühlen lässt und eine neue, aber stets geringere Quantität von Farbematerial und Schwefelsäure hinzuthut, bis man endlich an die hellen Schatten gelangt. Diese werden nun aus einer und derselben Flotte, ohne Zusatz von neuem Farbematerial, hinter einander fortgefärbt, bis die Flotte so viel als möglich erschöpft ist. So leicht wie es ist, die dunklen Töne in guten Abstufungen zu Schatten zu erhalten, so schwierig ist es oft, die hellen und hellsten Töne in richtiger Folge zu färben. Die Flotte enthält durch die vorausgegangenen Färbungen vieler Schatten eine Menge von unlöslich ausgeschiedenem und aufgelöst erhaltenem Berlinerblau. Nur das letztere allein sollte zur Färbung der hellen Schatten dienen. Das unlöslich ausgeschiedene Berlinerblau, welches theils in grösseren Flocken, theils sehr fein vertheilt in der Flotte suspendirt ist, fällt aber leicht mechanisch vorzugsweise auf die weisse Wolle auf und trägt dazu bei, dass dieselbe einen dunkleren Ton annimmt, als der verlangte sein muss. Hierdurch kommt es denn auch, dass man nur schwierig die hellsten Schatten und ihre richtige Abstufung erreicht; nur zu häufig erhält man mehrmal hinter einander denselben Schatten.

Um diesem Uebelstande zu entgehen, scheint es uns zweckmässig zu sein, erst eine Anzahl tieferer Schatten zu färben, dann die Flotte wegzuschütten, darauf eine neue mit geringerer Menge von Farbematerial anzustellen und darin endlich die hellen und hellsten Schatten hinter einander auszufärben; oder auch nach der Färbung der tieferen Schatten einen grösseren Theil der Flotte fortzuschütten, das Fortgeschüttete durch reines Wasser zu ersetzen und nun die hellen Schatten darin auszufärben, auch diese Operation je nach dem Bedürfnisse zu wiederholen. Wenn gleich hierdurch eine Verschwendung von Farbematerial geschieht, so erzeugt man doch sicher passende und klare Schatten.

Wir haben nun in Vorstehendem die Schattirungsmethode in blausaurem Eisenoxydkali beschrieben und fügen derselben nur noch einige Bemerkungen hinzu.

Die Wirkung der Weinsteinsäure, als Zusatz zu der beschriebenen Composition, zeigt sich durch die lebhafte und glänzende Farbe, welche die damit gefärbte Wolle annimmt, sobald man die Oxalsäure fortlässt. Aber die blaue Farbe erhält durch dieselbe einen Stich in's Grüne. Bei der Anwendung von Oxalsäure mit Fortlassung der Weinsteinsäure erhält man dagegen matte Farben, die aber in den tieferen Schatten den gewünschten röthlichen Farbeton annehmen, wogegen die hellen leicht grau erscheinen. Die Oxalsäure übt ausserdem noch einen nachweisbaren Einfluss bei der Färberei mit Kaliblau aus, indem sie die Eigenschaft hat, selbst in grösserer Verdünnung auflösend auf das Berlinerblau einzuwirken. Nur das aufgelöst erhaltene Berlinerblau kann der Wolle zu Gute kommen, wogegen das unlöslich abgeschiedene für die Färberei verloren geht und dabei noch den Nachtheil mit sich führt, mechanisch auf die Wolle aufzufallen. Die Oxalsäure bewirkt daher ein besseres Ausfärben der Flotte und vermittelt dadurch die leichtere Darstellung der hellen Schatten. Aus diesen Gründen scheint uns die Anwendung beider Säuren gerechtfertigt.

Speciellere Vorschriften über das Schattiren mit blausaurem Eisenoxydkali lassen sich, unserer Meinung nach, nicht füglich geben, da einmal die Quantitäten des Farbematerials für jede Wolle und jede Art der bezweckten Schattirung im voraus nicht zu bestimmen sind, das andere Mal die verschiedenen Wollen auch eine verschiedene Behandlungsweise verlangen. Es muss dem praktischen Färber das Weitere überlassen bleiben, und ihm wird es auch wenig schwer werden, sich diese Art der Färberei selbst handgerecht und zweckentsprechend zu machen, sobald demselben nur die Grundsätze angedeutet sind.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass Kleienbäder die Farbe der Wolle beleben, dass ein Bad von Ammoniak die dunklen Töne röthlich nüancirt und ein Bad von Kupferammoniak die Farbe ächter gegen Seife macht.

XLIX.

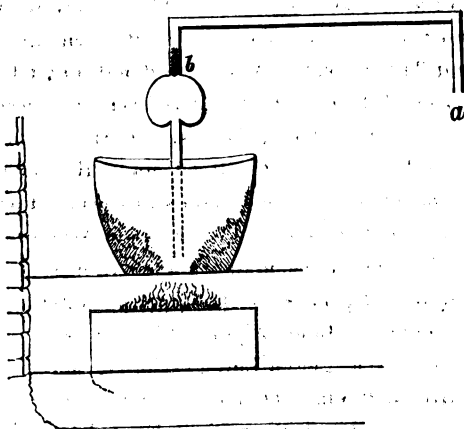
Chemisches Gegenmittel bei Vergiftungen durch Metallgifte und Cyanverbindungen.

Mialhe hat als Gegenmittel bei Vergiftungen durch Metallgifte das hydratische Schwefeleisen vorgeschlagen. Duflos hat sich von der Wirksamkeit desselben in vielen Fällen überzeugt. Allein es ist unwirksam bei Vergiftungen mit Cyanquecksilber. Ein Zusatz von Magnesia bewirkt, dass es die giftige Wirkung des Cyanquecksilbers verhindert. Gegen Blausäure erweist sich indessen auch diese Mischung nicht wirksam. Als aber ein Zusatz von hydratischem Eisenoxydul angewandt wurde, so war die Wirkung auch hier eine vollkommene und im Augenblick aller Cyanwasserstoff durch Bildung von Magnesiumcyanür beseitigt. Duflos empfiehlt daher das Gemisch aus hydratischem Schwefeleisen, Eisenoxydul und Magnesia mit Wasser als ein allgemeines chemisches Antidot bei Vergiftungen durch Metallgifte und giftige Cyanverbindungen. Die Bereitung des Präparats ist folgende. 3 Unzen Salmiakgeist von 0,970 sp. Gew. werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Sulfhydrat in einer gut schliessenden Flasche mit 3 Pfund destill. Wasser verdünnt, unter Umschütteln eine Lösung von $2\frac{1}{2}$ Unzen kryst. schwefelsaurem Eisenoxydul in 16 Unzen Wasser zugesetzt. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, entfernt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers und wäscht sie durch Decantiren aus. Andererseits löst man 2 Unzen schwefelsaures Eisenoxydul in einem Pfd. heissem Wasser, setzt dazu in einer verschlossenen Flasche eine Unze mit Wasser zerriebener Magnesia, schüttelt um, lässt absetzen und süsst den Niederschlag durch Decantiren aus. Beide Niederschläge werden endlich vereinigt und das Gemisch, gegen Luft geschützt, aufbewahrt. Als Bezeichnung wird der Name *Oxysulfuretum ferri cum magnesia* vorgeschlagen. (Archiv d. Pharmacie, Febr. 1846.)

L.

Ueber die Bestimmung des Aschengehaltes von Steinkohlen etc.

Die vollständige Verbrennung der Steinkohle und der ihr verwandten Kohlenarten Behufs der genauen Bestimmung ihres Aschenrückstandes ist bekanntlich mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, oder erfordert wenigstens ein sehr anhaltendes Glühen dieser Substanzen in einem Platintiegel. Man erreicht jedoch seinen Zweck in einer verhältnissmässig kurzen Zeit, wenn man in folgender Weise verfährt. Eine genau abgewogene Menge Kohle, deren Wassergehalt bekannt ist, wird in einem hessischen Tiegel gebrannt, von diesem Rückstand 1—2 Grm. in einen Platintiegel mit flachem Boden gebracht und möglichst an den Wänden vertheilt, so dass der Boden ziemlich, in der Mitte wenigstens, frei bleibt. Dann senkt man eine etwa 2 Linien weite Glasröhre von der Form:



bis nahe auf den Boden des Platintiegels und bringt ihr Ende *a* mit einem Mohr'schen Aspirator in Verbindung; bei *b* befindet sich ein lockerer Pfropf von Baumwolle. Sobald die Kohlen im Tiegel durch eine Weingeistlampe in's Glühen gerathen sind, setzt

man den Aspirator in Thätigkeit. Der Verlauf ist nun an sich klar; es wird etwas Asche in dem Rohre in die Höhe gesogen, sie beträgt in der Regel nur wenige Milligramme und fällt in der Kugel grösstentheils nieder, aus der sie sich nach Beendigung der Operation leicht entfernen lässt, um zu der Asche im Tiegel gebracht zu werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, wurde Kohle mit Quecksilberoxyd verbrannt; ich erhielt 6,65 % Asche; nach obigem Verfahren gab dieselbe Kohle 6,57 %. Die ganze Arbeit dauert kaum eine Stunde.

Mühlhausen, Mai 1846. N. Graeger.

LI.
Harnstoff im Fruchtwasser.

In einem Falle, wo vor der Geburt des Kindes die Blase mit dem Fruchtwasser gefüllt hervortrat und durch v. Siebold abgebunden werden konnte, hat Wöhler in dem Fruchtwasser Harnstoff gefunden. Rührte derselbe vom Harne des Fötus her, so scheint es, dass in den Nieren des Fötus Harnstoff abgesondert wird, noch ehe derselbe Nahrung zu sich genommen hat.

Uebereinstimmend damit fand der Verfasser einen kleinen Nierenstein von einem vor der Zeit und todt geborenen Fötus aus Harnsäure bestehend. (Ann. d. Chem. u. Pharm. April 1846.)

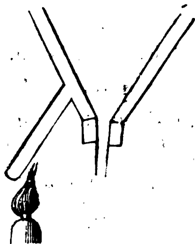
LII.
Natürlich vorkommende phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Bei dem Grundbau der Nikolaikirche zu Hamburg kam man auf eine 10—12 Fuss mächtige Schicht einer Moorerde, die mit Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde erfüllt war, von welchen manche 1—1¼ Zoll Länge bei ¼ Zoll Dicke haben. Viele sind durchsichtig, glasglänzend, andere dunkel gefärbt. Ulex, welcher diese Nachricht in den Ann. d. Chemie u. Pharm.

April 1846 mittheilt, schlägt für das Mineral den Namen *Struvit* vor. Die schwarze Masse, worin sich die Krystalle finden, ist offenbar ein im Laufe von Jahrhunderten gebildetes Product der Fäulniss von Excrementen, welche früher an dem Fundorte aufgehäuft worden waren. Bis in die neuere Zeit war dort eine offene Cloake, und unter dieser finden sich vorzugsweise die aus den Bestandtheilen des Harnes entstandenen Krystalle.

LIII.
Plantamour's Wasserbadtrichter.

Um kochend heisse gesättigte Auflösungen zu filtriren, ohne dass die aufgelöste Substanz während der Filtration auf dem Filter herauskrystallisire, setzt man den Trichter gewöhnlich in einen weiteren Blechtrichter mittelst eines zur Aufnahme des Schnabels des innern Trichters durchbohrten Korkes ein und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Trichtern mit siedendem Wasser. Hierbei tritt indessen bald Abkühlung ein, das heisse Wasser muss oft erneuert werden. Plantamour hat den Apparat wesentlich auf eine sehr einfache Weise verbessert, indem er unten an der Wand des Blechtrichters ein zur Seite ausgehendes, nach abwärts geneigtes, unten geschlossenes Rohr anlöthen lässt, das man mit einer Spirituslampe erhitzen und dadurch das Wasser im Trichter im Sieden erhalten kann, etwa wie es die Figur andeutet.



(Pogg. Ann. d. Phys. 1846. No. 3.)

LIV.

Chromsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Herm. Kopp hat eine Berichtigung über die von ihm früher für chromsaures Kupferoxyd und Zinkoxyd gehaltenen Salze bekannt gemacht. Als er nämlich vor einigen Jahren Verbindungen der nach Fritzsche's Methode dargestellten Chromsäure, in welcher man zu der Zeit die Menge der Schwefelsäure noch nicht genau genug kannte, um sie für so wesentlich halten zu können, als sie es ist, mit diesen Basen zu erhalten suchte, bekam er grüne und topasgelbe Krystalle, deren Dichtigkeit und Wassergehalt er bestimmte und die er für die oben genannten Salze hielt. Der Verfasser hat seine Versuche wiederholt und ist dadurch zu der Ueberzeugung gekommen, dass diese Salze im Wesentlichen schwefelsaure Salze sind, und dass sie chromsaure Salze beigemengt enthalten.

LV.

Dumasin.

Unter diesem Namen hat bekanntlich Kane ein ölartiges Product beschrieben, welches sich bei der Destillation des essigsauren Kalkes neben Aceton bildete. Kane gab ihm die Formel $C_{10}H_8O$, wonach er mit Campher isomer wäre. Da die Entstehung dieses Körpers sich nicht wohl erklären lässt, überdiess Kane einen mit Holzessig bereiteten essigsauren Kalk angewendet hatte, so dass brenzliche Substanzen aus dem Holzessig in das Product übergegangen sein konnten, so hat Heintz (Pogg. Ann. 1846. No. 6) das brenzliche Product einer Destillation von 2 Th. Bleizucker mit 1 Th. Kalk einer neuen Untersuchung unterworfen. Das gereinigte Product war nach der Formel C_6H_5O, d. h. wie Kane's Mesitäther (Oenyloxyd nach Berzelius) zusammenge-

setzt, mit welchem es auch in den Eigenschaften vollkommen übereinstimmte. Eine der Formel des Dumasins entsprechende Verbindung konnte nicht aufgefunden werden.

LVI.

Ueber die Böttger'sche Methode der Wiedergewinnung des Goldes aus unbrauchbar gewordener Goldcyankaliumlösung *).

In Herberger's und Winckler's Jahrbuch für praktische Pharmacie, Bd. XII, Heft III, S. 183 wird dieser vortrefflichen Methode Erwähnung gethan, dieselbe jedoch in einer Weise beschrieben und verurtheilt, welche deutlich erkennen lässt, wie der Berichterstatter den Gegenstand mit einer in der That nicht wohl zu entschuldigenden Oberflächlichkeit in's Auge gefasst haben muss. Abgesehen davon, dass des wesentlichsten Moments des ganzen Verfahrens, des zur Reduction des Goldes erforderlichen *Glühens*, gar keine Erwähnung geschieht, erscheint in der That die Behauptung des Herrn —n—: „das gewonnene Gold werde kaum die Geräthschaften decken, der Arbeit und Feuerung zu geschweigen," fast wie ein Scherz, da man gar nicht begreifen wird, *wo* denn eigentlich dieser Aufwand an Kosten und Arbeit stecken soll? — Der Verlust an Geräthschaften beschränkt sich lediglich auf einen gewöhnlichen hessischen Schmelztiegel, der Aufwand an Arbeit bei diesem äusserst einfachen Verfahren auf die Zeit von 3 bis 4 Stunden, und die Feuerungskosten auf ein wahres Minimum, da sowohl das Eindampfen als das nachherige Glühen auf und in jedem gewöhnlichen Steinkohlenofen einer Werkstätte vorgenommen werden kann. Andererseits aber wird die Ausbeute des gewonnenen Goldes in dem Maasse eine reiche sein, als die Lösung überhaupt noch viel Gold enthielt (was, beiläufig bemerkt, in der Regel weit mehr der Fall ist, als man denkt),

*) Vergl. Bd. XXXVI, S. 317.

da bei dieser Methode geradezu *alles vorhandene Gold* ohne Verlust wieder gewonnen wird.

In sofern nun Herr —n— bezweifelt hat, dass irgend ein Techniker sich der Böttger'sche Methode bedienen werde, so müssen wir ihn des Gegentheils versichern und ihn einladen, sich zu überzeugen, dass man in dem Etablissement des Unterzeichneten *) dieselbe mit grossem Vortheil bei kleineren wie grösseren Quantitäten des Materials anwendet und vielfach nicht allein als, wie gesagt, *sehr ergiebig*, sondern auch in nicht zu übertreffendem Grade *einfach* und *leicht ausführbar* bewährt gefunden hat.

Frankfurt, 15. Juni 1846. Fried. Hessenberg.

Literatur.

Die sacharometrische Bier- und Branntweinmaischprobe von Carl J. N. Balling, ord. Professor d. Chemie etc. Prag, Calve'sche Buchhandlung. 1846. 8. 104 S. u. Tabellen

Die Schule der Chemie. Erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc. von Dr. J. A. Stöckhardt, Prof. a. d. Gewerbschule zu Chemnitz etc. In zwei Abtheilungen. Erste Abth.: Unorganische Chemie. Braunschweig, bei F. Vieweg u. Sohn. 1846.

Verbrennung und Athmen, chemische Thätigkeit und organisches Leben. Von Fr. Nasse, Lehrer d. medicinischen Klinik zu Bonn. Bonn, bei Ed. Weber. 1846.

Ueber die Gesetze, nach welchen die Mischung von Flüssigkeiten und ihr Eindringen in permeable Substanzen erfolgt, mit besonderer Rücksicht auf die Vorgänge im menschlichen und thierischen Organismus. Von Julius Vogel. Abgedruckt aus d. Göttinger Studien. 1845. Göttingen, bei Vandenhoeck und Ruprecht. 1846.

*) Theilhabers des achtbaren Hauses Sackermann, Hessenberg u. Comp. in Frankfurt a. M. D. Red.

LVII.

Auszug aus der neunzehnten Reihe der Experimentaluntersuchungen von M. Faraday über Elektricität.

Obgleich schon im XXXVI. Bd. dies. Journ. S. 473 der neuen Entdeckung Faraday's durch die Versuche von Böttger Erwähnung geschehen ist, so scheint es doch die Wichtigkeit derselben zu erfordern, aus der in dem *Philos. Magaz. and Journ. of Sc.* (Aprilheft 1846) erschienenen Abhandlung Faraday's einen vollständigen Auszug mitzutheilen.

Faraday hatte schon seit längerer Zeit vergeblich sich bemüht, eine Einwirkung des Magnetismus auf das Licht, und umgekehrt, nachzuweisen; dessenungeachtet gab er die Hoffnung, dieses Ziel zu erreichen, nicht auf, und seine eifrigen Bemühungen sind, wie das Nachfolgende zeigt, mit dem schönsten Erfolge gekrönt worden, indem es ihm gelungen ist, auf eine sehr einfache Weise durch den Einfluss des Magnetismus oder auch der Elektricität die Verhältnisse und Eigenschaften eines polarisirten Lichtstrahles abzuändern. Es erleidet nämlich, um es gleich kurz hier zu erwähnen, ein geradlinig polarisirter Lichtstrahl in einem nahe bei einem Magneten, Elektromagneten oder einer elektrischen Spirale in bestimmter Lage befindlichen durchsichtigen Mittel die sogenannte circulare Polarisation. Der einfachste Versuch, um diese Erscheinung wahrzunehmen, ist folgender: Man polarisirt das Licht einer Argand'schen Lampe durch Reflexion von einem auf der Hinterseite geschwärzten Glasspiegel (unter einem Winkel von $35\frac{1}{2}°$), oder durch Doppelbrechung in einem Nichol'schen Kalkspathprisma. Fängt man das auf diese Weise polarisirte Licht durch einen zweiten, dem vorigen gleichen Spiegel oder durch ein zweites Nichol'sches Prisma, welches um eine mit dem Lichtstrahle parallele Axe drehbar ist, auf und stellt die Reflexionsebene des zweiten Spiegels oder den Hauptschnitt des zweiten Prisma's senkrecht gegen die entsprechende Ebene in dem ersten, so verschwindet der Lichtstrahl, wie bekannt, völlig;

bringt man dann in die Bahn des Lichtstrahles einen durchsichtigen, das Licht nicht doppelt brechenden Körper, so bleibt der Lichtstrahl für das hinter dem zweiten Spiegel oder Prisma befindliche Auge ebenfalls noch völlig ausgelöscht. Nähert man nun diesem durchsichtigen Körper, durch welchen sich der polarisirte Lichtstrahl bewegt, einen Magneten oder Elektromagneten so, dass der durchsichtige Körper in der Lage eines gewöhnlichen Ankers zum Magneten kommt und der Lichtstrahl auf diese Weise in dem durchsichtigen Anker von dem einen Pol des Magneten zu dem andern geht, so wird der verschwundene Lichtstrahl wieder erscheinen und so lange sichtbar bleiben, als der Magnet oder Elektromagnet in der Nähe desselben sich befindet; nach Hinwegnahme desselben ist das Gesichtsfeld eben so dunkel als vorher.

Das Wiedererscheinen des Lichtstrahles ist offenbar in Folge einer Drehung der Polarisationsebene durch den Magneten entstanden, denn es genügt, den zweiten Spiegel oder das zweite Nichol'sche Prisma ein wenig nach rechts oder links (je nach der Lage des Magneten) zu drehen, um den Lichtstrahl wieder völlig unsichtbar zu machen. Nimmt man der Einfachheit wegen an, der Magnet liege auf einer horizontalen Unterlage und der polarisirte Lichtstrahl bewege sich also auch in horizontaler Richtung vor seinen beiden Polen vorbei, so ist die Drehung, welche die Polarisationsebene erleidet, leicht bestimmt. Wenn nämlich der dem Auge zunächst liegende Pol des Magneten ein Nordpol, der entferntere dagegen ein Südpol ist, so dass der polarisirte Strahl in dem durchsichtigen Mittel vom Südpole des Magneten sich zu dessen Nordpole hinbewegt, so erfährt die Polarisationsebene des Strahles eine Drehung rechts um, d. h. man muss den zweiten Spiegel oder das zweite Nichol'sche Prisma in derselben Richtung drehen, in welcher der Zeiger einer Uhr sich dreht, wenn der Lichtstrahl wieder verschwinden soll. Die Drehung erfolgt dagegen in dem entgegengesetzten Sinne, also links um, wenn der Lichtstrahl den Weg in umgekehrter Richtung vom Nordpole zum Südpole (so dass letzterer also dem Auge zunächst liegt) zurücklegt; es muss deshalb das zweite Prisma auch links um gedreht werden, wenn der Lichtstrahl wieder verschwinden soll.

Anstatt das zweite Nichol'sche Prisma völlig rechtwinklig mit seinem Hauptschnitte gegen das erste zu stellen, so dass der

Lichtstrahl völlig verschwindet, kann man dasselbe ein wenig aus dieser Lage rücken, damit der Lichtstrahl so eben noch, wenn auch nur schwach, wahrgenommen werden kann. Wenn jetzt dem durchsichtigen Körper, durch welchen der polarisirte Lichtstrahl hindurchgeht, der Magnet genähert wird, so muss je nach der Lage der Magnetpole der Lichtstrahl entweder verschwinden oder heller werden. Es ist klar, dass gerade das Umgekehrte eintritt, wenn man die Pole des Magneten umkehrt, oder das Nichol'sche Prisma nach der andern Seite hin um dieselbe Anzahl Grade von der rechtwinkligen Stellung abweichen lässt.

Faraday hat dieselbe Einwirkung auch durch die Anwendung eines einzigen Pols eines geraden cylindrischen Elektromagneten erzeugt, und die Drehung der Polarisationsebene stimmte mit dem vorigen Gesetze überein, d. h. wenn der angewandte Pol ein Nordpol war, so zeigte sich eine Drehung rechts um, sobald der durchsichtige Körper jenseit des Magnetpols lag, dagegen links um, sobald er diesseit desselben, also dem Auge zunächst sich befand. Bei Anwendung des Südpols war die Drehung natürlich die entgegengesetzte.

Da die durch den Einfluss des Magneten erzeugte Drehung der Polarisationsebene nicht gross ist, so muss man ausserordentlich kräftige Magneten oder noch viel besser sehr starke Elektromagneten anwenden. Die letzteren bieten auch ausser ihrer Stärke noch manche andere Vortheile dar; man kann das mit seinen Drahtwindungen versehene Eisen in die Nähe des durchsichtigen Körpers bringen, und erst nachdem der übrige Theil des Apparats gehörig eingestellt ist, den Strom mittelst Schliessung der Kette durch den Draht hindurchgehen lassen, wo dann die Aenderung in dem Lichtstrahl plötzlich eintritt und in wenigen Secunden zugleich mit der Stärke des Elektromagneten ihr Maximum erreicht, während sie beim Oeffnen der Kette plötzlich ganz verschwindet. Man kann ferner die Stärke des Elektromagneten durch eine grössere Anzahl von volta'schen Elementen beliebig verstärken und durch Einschaltung eines Commutators, der den Strom umgekehrt leitet, augenblicklich die Pole und damit die Richtung der Drehung der Polarisationsebene umkehren.

Faraday wandte eine Säule von wenigstens 5 Grove'schen Paaren an und erzeugte durch dieselbe so starke Elektromagneten,

dass jeder Pol einzeln ein Gewicht von 28 bis 56 Pfund und darüber getragen haben würde.

Die in dem Vorhergehenden angegebene Drehung der Polarisationsebene des Lichtstrahles zeigte sich aber nur, wenn der durchsichtige Körper vor den beiden Magnetpolen sich in der oben näher bestimten Lage befand. Wurde der durchsichtige Körper rechtwinklig gegen jene Lage gestellt, so dass der Lichtstrahl sich in einer Richtung bewegte, welche auf der Ebene des Hufeisens senkrecht stand, so zeigte sich auch nicht die geringste Einwirkung. Dasselbe erfolgte auch, als bei Anwendung eines einzigen Pols eines cylindrischen Elektromagneten der durchsichtige Körper nicht diesseit oder jenseit des Pols, sondern über oder unter demselben angebracht wurde.

Wenn man einen nicht geschlossenen Magneten mit Papier bedeckt und auf letzteres Eisenfeile streut, so ordnen sich diese in regelmässigen Curven an, und in diesen kann man sich die Aeusserungen der magnetischen Kraft von dem einen Pole zu dem andern hin ausgeübt vorstellen. Faraday nennt diese Curven deshalb Magnetkraftlinien, oder magnetische Kraftlinien. Aus dem Früheren ergiebt sich nun, dass allein dann eine Einwirkung des Magneten auf das Licht stattfindet, wenn der Lichtstrahl sich in dem durchsichtigen Mittel in der Richtung dieser magnetischen Curven oder Kraftlinien bewegt, dass aber kein Einfluss desselben wahrgenommen wird, wenn der Lichtstrahl senkrecht gegen diese Curven gerichtet ist.

Da eine Spirale von Kupferdraht, durch welche ein elektrischer Strom geleitet wird, auch die Eigenschaften eines Magneten zeigt, so lag es nahe, die Einwirkung einer solchen Spirale auf das Licht zu untersuchen. Es bietet die Form derselben zugleich Gelegenheit dar, die Versuche auf die Weise abzuändern, dass der Körper, welchen das Licht durchdringen soll, mit zwei genau parallelen Endflächen versehen in die Spirale selbst (als Kern oder Axe) hingelegt wird; flüssige Körper müssten zu diesem Endzweck in eine Röhre eingefüllt werden, die an den beiden Enden durch zwei Glasplatten geschlossen ist. Auf diese Weise wird der eingeführte durchsichtige Körper gewissermaassen selbst zu einem Magneten (oder vielmehr ein weiches Eisen, an seine Stelle gebracht, würde durch den Einfluss des elektrischen Stromes ein starker Magnet werden). Die Ablenkung, welche die Polarisationsebene

des Lichtstrahls beim Durchdringen dieses innerhalb der Spirale liegenden durchsichtigen Körpers erleidet, stimmt nun ganz mit dem früher Angegebenen überein und lässt sich hier sehr einfach so ausdrücken: Es erfolgt die Drehung der Polarisationsebene in gleicher Richtung mit der Richtung des elektrischen Stromes und währt so lange, als dieser seinen Einfluss ausübt *).

Denken wir uns nach der Annahme Ampère's den Magneten selbst als bestehend aus kleinen geschlossenen elektrischen Strömen, welche die einzelnen Theilchen desselben umkreisen, so lässt sich das frühere Gesetz auf das eben angeführte zurückführen. Der an der Stelle eines Ankers vor die beiden Magnetpole gestellte durchsichtige Körper wird durch den Einfluss der magnetischen Kraft auf gleiche Weise gewissermaassen zu einem Magnete, wie der vorhin in die Spirale eingeschobene; denken wir uns denselben nun als einen Magneten, der gemäss der Ampère'schen Ansicht nur aus den die einzelnen Theilchen umfliessenden Kreisströmen besteht, so ist die Richtung dieser Ströme zugleich die Richtung der Drehung, welche die Polarisationsebene des Lichtstrahles erleidet. Aus dem eben Gesagten ergiebt sich die völlige Uebereinstimmung des Gesetzes in beiden Fällen.

Faraday hat drei Spiralen von verschiedener Länge und Weite angewandt; die erste war 65 Zoll lang, hatte 0,4 im innern Durchmesser und bestand aus 1240 F. Kupferdraht (0,03 Zoll dick); die zweite, 19 Zoll lang von 1,87 Zoll innerem Durchmesser, war gebildet aus 80 F. Draht (0,2 Zoll dick), und die dritte, 26,5 Zoll lang und von 2,5 Zoll innerem und 4,75 Zoll äusserem Durchmesser, enthielt 501 F. Draht (0,17 Zoll dick). — Es war übrigens gleichgültig, ob bei den weitern Röhren der durchsichtige Körper sich genau in der Axe, oder mehr nach der Seite in der Nähe der Windungen befand; der Einfluss blieb derselbe. Ausserhalb der Spiralen fand aber keine Einwirkung statt; Faraday überzeugte sich hiervon, indem er eine Spirale in Wasser tauchte, so dass er durch dieselbe und neben derselben hin sehen konnte. Während er beim Vorhandensein eines elektrischen

---

*) Bei Anwendung der Spirale hat man dafür zu sorgen, dass nicht die Wärme des Drahtes sich den äussern Flüssigkeitsschichten mittheile; es wirkt sonst der an den Seiten wärmere Wassercylinder wie eine Linse.

Stromes im Innern der Spirale die Drehung des Lichtstrahles wahrnahm, war ausserhalb derselben nicht die geringste Aenderung zu bemerken.

Die Einwirkung dieser Spiralen lässt sich noch verstärken, wenn man eine Eisenröhre in dieselben einschiebt und in letzterer erst den durchsichtigen Körper anbringt. Nimmt die Dicke dieses Eisencylinders zu, so wird die Drehung des Lichtstrahls stärker, bis die Dicke eine gewisse Grösse erreicht hat, über welche hinaus eine Vermehrung derselben nur schädlich ist. Faraday hatte sich drei Eisenröhren, jede von $\frac{1}{8}$ Zoll Dicke und solcher Weite anfertigen lassen, dass er dieselben in einander schieben konnte, während die innerste den zu untersuchenden Körper enthielt. Als er eine Eisenröhre anwandte, wurde durch denselben Strom eine stärkere Drehung veranlasst, als durch die blosse Spirale; noch mehr erhöht wurde diese Einwirkung aber bei Anwendung zweier übereinander geschobener Eisenröhren (also bei einer Dicke von $\frac{2}{8}$ Zoll), während sie die Hinzufügung der dritten Röhre (also bei $\frac{3}{8}$ Zoll Dicke) wieder etwas verringerte.

Diese Einwirkung des Magnetismus und des elektrischen Stromes scheint beim Durchgange des Lichts durch alle durchsichtigen Substanzen, wenn auch in sehr verschiedenen Graden, stattzufinden. Am stärksten unter allen von Faraday untersuchten Körpern zeigt sie das früher von ihm dargestellte schwere Glas aus kieselborsaurem Bleioxyde, dass ihn auch zuerst auf diese Entdeckung des Zusammenhanges zwischen dem Magnetismus und dem Lichte führte. Faraday bedauert, dass gerade diese Substanz diese Erscheinung am besten zeige, da sie nur Wenige besässen und nicht leicht Jemand die Mühe der Bereitung derselben übernehmen möchte; es muss das Glas übrigens wohl abgekühlt sein, damit nicht durch die Depolarisation Störungen erzeugt werden. Eine gleich starke Drehung in der Polarisationsebene erleidet aber das Licht nach Faraday auch in dem borsauren Bleioxyde, das sich leichter in Plattenform erhalten lässt, da es schon bei der Siedehitze des Oels weich wird. Unter den bekannten Glasarten zeigt Flintglas diese Eigenschaft in einem höheren Grade, als das Crownglas. Wird die Drehung eines Lichtstrahles bei Anwendung einer Wasserröhre = 1 gesetzt, so ist bei gleicher Länge der durchsichtigen Mittel und bei gleicher Stärke des

Magnetismus oder der elektrischen Ströme die Drehung bei folgenden Substanzen:

Kieselborsaures Bleioxyd	=	6,0
Flintglas	=	2,8
Steinsalz	=	2,2
Wasser	=	1,0

Alkohol kleiner als beim Wasser,
Aether kleiner als beim Alkohol.

Ausser dem Steinsalz beobachtete Faraday auch bei dem Flussspath und einem Alaunkrystall (?) die Einwirkung des Magnetismus, während er dieselbe beim Bergkrystall, Kalkspath, Schwerspath, Gips und kohlensauren Natron nicht auffinden konnte, wahrscheinlich weil die Einwirkung des Magnetismus auf diese zuletzt genannten Körper zu gering war, um durch die angewandten Mittel sichtbar zu werden. Ein Gleiches gilt gewiss von den Gasen, welche, der Untersuchung unterworfen, bis jetzt ebenfalls nur negative Resultate geliefert haben.

Alle untersuchten Flüssigkeiten, Wasser, Alkohol, Aether, geschmolzener Schwefel, Chlorschwefel, Chlorarsen, alle fetten und ätherischen Oele, alle wässerigen Lösungen (mehr als 150) der Säuren, Alkalien und Salze, Zucker, Gummi u. s. w. erhielten durch den Magnetismus die Fähigkeit, das Licht circular zu polarisiren. Bei diesen Lösungen ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Wasser und keinesweges die darin aufgelöste Substanz das Wirkende ist. Ein gleiches Resultat wurde im Allgemeinen mit alkoholischen Lösungen erhalten. Selbst diejenigen Flüssigkeiten, welche ein selbstständiges Drehungsvermögen besitzen, erleiden die gleiche Einwirkung, und die ursprüngliche Drehung wird durch dieselbe entweder vergrössert oder verringert, je nachdem der Magnet eine Drehung in demselben oder in entgegengesetztem Sinne erzeugt. Es wurden untersucht: Ricinusöl, Harzöl, Spiköl, Lorbeeröl, Canadabalsam, Lösungen von Campher und Sublimat in Alkohol, wässrige Lösungen von Zucker, Weinsäure, weinsaurem Natron, Brechweinstein, von Wein- und Borsäure und schwefelsaurem Nickeloxyd (Drehung rechts), Copaivabalsam (Drehung links), und zwei Sorten Camphen oder Terpentinöl (Drehung bei der einen rechts und bei der andern links). Wenn geschmolzener Campher keine Aenderung in seinem Drehungs-

vermögen durch den Magnetismus erlitt, so lag es wohl nur an der Kürze des Weges, welchen das Licht im Campher zurücklegte, und an der Menge des noch zurückbleibenden farbigen Lichtes, selbst wenn das Nichol'sche Prisma in die günstigste Lage gebracht wurde.

Die Grösse der Drehung, welche auf die oben angegebene Weise in der Lage der Polarisationsebene eines Lichtstrahles erzeugt wird, ist nach den Versuchen Faraday's der Länge der Substanz, auf welche der Magnet einwirkt, und der Stärke des angewandten Magneten proportional. Auch macht es in der Wirkung keinen Unterschied, wenn zwischen dem Magneten und dem durchsichtigen Körper, durch welchen der Lichtstrahl hindurchgeht, andere, nicht magnetische Substanzen (Kupfer, Blei, Zinn, Silber u. s. w.) eingeschaltet, oder wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Röhren aus den genannten Metallen eingeschlossen werden. Eisen ändert natürlich die Resultate ab, indem es den Linien der magnetischen Kraft eine andere Richtung giebt, oder selbst zu einem Magneten wird; je mehr die magnetischen Kraftlinien von der mit dem Lichtstrahle parallelen Richtung durch das angenäherte Eisen entfernt werden, um so schwächer fällt natürlich die Einwirkung aus. In einer elektrischen Spirale, in welcher ein hohler Eisencylinder selbst zu einem starken Magneten wird, verstärkt er dagegen, wie schon erwähnt, die Einwirkung auf den durch seine Axe gehenden Lichtstrahl, wenn die Dicke des Cylinders eine gewisse Grenze nicht überschreitet.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass die beschriebene Einwirkung des Magnetismus nur stattfindet auf einen polarisirten Lichtstrahl, und dass die Richtung der Drehung durchaus unabhängig ist von der Natur der Körper, welche das Licht und die magnetische Kraft gleichzeitig durchdringt, weil dieselbe stets ungeändert bleibt, wie sehr auch die Bestandtheile und Eigenschaften der durchsichtigen Körper sich verändern; sie wird allein durch die Lage der Magnetpole oder durch die Richtung der elektrischen Ströme bestimmt. Zugleich aber folgt, dass die Einwirkung des Magnetismus auf das Licht keine directe ist, sondern dass dieselbe nur unter Vermittelung der Substanzen, in welchen sich der Lichtstrahl bewegt, entsteht. Als Beweis hierfür lässt sich anführen, dass die Grösse der Drehung sich bei der Anwendung verschiedener durchsichtiger Körper ändert, was nicht geschehen

könnte, wenn der Magnetismus direct auf das Licht einwirkte; es müsste auch sonst das Licht im leeren Raume und in den Gasarten eine gleiche Einwirkung erfahren als in dem Glase aus kieselborsaurem Bleioxyd, was der Versuch nicht bestätigt. Jedoch glaubt Faraday nicht, dass der Magnetismus nur auf die Materie und diese dann erst auf das Licht wirke, sondern meint, dass die Substanzen und die magnetische Kraft durch ihr gleichzeitiges Vorhandensein auf den Lichtstrahl einwirken und sich verbindend einander die Fähigkeit, auf das Licht zu wirken, verleihen (*the substances and the forces giving to and receiving from each-other the power of acting on the light*).

Die Einwirkung nun, welche der Magnetismus in den Körpern erzeugt, muss auch stattfinden, wenn dieselben im Dunkeln in die Richtung der magnetischen Kraftlinien gebracht werden; ja sie muss eben so auch bei allen undurchsichtigen Körpern sich finden, wenn sie nur nicht wie Eisen, Nickel u. s. w. magnetische Polarität annehmen. Faraday nennt die sogenannten unmagnetischen Körper *Diamagnetica*, und alle diese müssen die vorher erwähnte Einwirkung des Magnetismus in grösserem oder geringerem Grade erfahren.

Hervorzuheben ist noch der Unterschied, der sich zwischen den Körpern findet, welche ursprünglich das Licht circular polarisiren und welche erst durch den magnetischen Einfluss diese Eigenschaft erhalten. In den erstern ist die Drehung der Polarisationsebene unabhängig von einer bestimmten Richtung, während sie in den zweiten nur in der Richtung der magnetischen Kraftlinien vorhanden ist; in den ersteren bleibt ferner die Richtung der Drehung stets dieselbe, in welcher Richtung auch der Lichtstrahl sie durchdringt, während sie in den zweiten von der Lage der Magnetpole oder von der Richtung des elektrischen Stromes abhängt. Am besten erkennt man diesen Unterschied, wenn man sich eine mit Wasser gefüllte Röhre vor den Polen eines Magneten (oder in einer elektrischen Spirale) dem Einflusse der magnetischen Kraftlinien ausgesetzt denkt; lässt man den Lichtstrahl vom Nordpol zum Südpol durch die Röhre gehen, so beobachtet das am Südpole befindliche Auge gerade die entgegengesetzte Drehung der Polarisationsebene, als wenn der Strom vom Südpol zum Nordpol geht und das Auge des Beobachters sich neben dem Nordpol befindet. Denkt man sich den Magnet hin-

weggenommen und an die Stelle der Wasserröhre eine mit Terpentinöl gefüllte Röhre gelegt, so erhält der Beobachter dieselbe Richtung der Drehung, von welcher Seite er auch in die Röhre blickt. Es ändert sich beim Terpentinöl also mit der Stellung des Beobachters (oder des Ganges des Lichtstrahles) zugleich die Richtung der Drehung und bleibt somit in Beziehung auf den Beobachter dieselbe, während bei der unter dem Einflusse der Elektricität oder des Magnetismus stehenden Wasserröhre die Richtung der Drehung unverändert bleibt, wenn auch der Lichtstrahl von der entgegengesetzten Seite eintritt; hierbei erscheint folglich dem von dem einen Ende der Röhre auf das andere hinübertretenden Beobachter die Richtung der Drehung umgekehrt.

LVIII.

Untersuchung über das Blut.

Von

Dumas.

(*Compt. rend. XXII.* 900.)

Das Blut enthält drei organische stickstoffhaltige Substanzen, ohne welche es nicht bestehen kann: das Fibrin, das Albumin und die Substanz der Blutkörperchen. Die Menge derselben oder ihre Wichtigkeit haben seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen erregt.

Wenn es sehr leicht ist, sich den Blutfaserstoff durch Schlagen des Blutes, wie es aus der Vene fliesst, zu verschaffen, und nicht weniger leicht das Albumin, indem man das Blut von selbst gerinnen und dadurch das Serum sich abscheiden lässt, so ist diess keineswegs der Fall, wenn man die Blutkügelchen erhalten will, getrennt von dem Fibrin und Albumin.

In neuester Zeit ist ein Verfahren, von Berzelius zuerst angegeben und von Th. Müller näher erklärt, von Lecanu und Figuier *) benutzt worden, die Blutkügelchen frei von allen andern Bestandtheilen zu liefern.

---

*) D. Journ. Bd. XXXIII, S. 423.

Diese Methode ist auf eine Veränderung gegründet, welche das Blut durch den Zusatz gewisser Salze erleidet. Schüttet man geschlagenes, von Fibrin befreites Blut auf ein Filter von Fliesspapier, so gehen die Kügelchen durch das Papier hindurch und liefern eine stark roth gefärbte Flüssigkeit. Die Filtration geht langsam und schwierig; auf dem Filter bleibt nun ein Rückstand von veränderten Körperchen, der so gering ist, dass man die Eigenschaften derselben daran nicht studiren kann.

Wenn man indessen vorher das Blut mit dem 3—4fachen Volumen einer gesättigten Lösung schwefelsauren Natrons vermischt, so geht die Flüssigkeit farblos und durchsichtig durch das Filter, und da die Filtration sehr schnell vor sich geht, so können die Körperchen in vollkommen reinem Zustande und unverändert erhalten werden.

Diese Methode ist jedoch nicht ganz ohne einige Schwierigkeiten, welche bemerkenswerth sind, durch die Umstände, die Licht auf die Natur und die Rolle der Blutkörperchen werfen.

Nimmt man nämlich faserstofffreies Blut, welches einige Stunden gestanden hat, versetzt es selbst mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Natron und sucht die Flüssigkeit zu filtriren, so gelingt diess nur sehr schwer; die Flüssigkeit geht stets gefärbt durch das Filter.

Man muss daher mit Blut operiren, welches ganz frisch aus dem Thiere genommen ist. Sobald es geschlagen und das Fibrin coagulirt ist, lässt man es durch ein feines Tuch fliessen und giesst es in die Auflösung des schwefelsauren Natrons. Wird das Gemenge auf das Filter gebracht, so fliesst es ganz hell und durchsichtig ab; die Körperchen bleiben auf dem Filter zurück.

Sobald indessen die abfliessende Flüssigkeit durch eine neue Lösung von Glaubersalz ersetzt wird, so geht zuerst die Masse etwas hell gefärbt durch das Filter, sie färbt sich tiefer und tiefer, und endlich so intensiv, dass kein Zweifel sein kann, dass die Körperchen eine wesentliche Aenderung erlitten haben.

Dennoch muss man, um die Körperchen rein zu erhalten, sie zu wiederholten Malen mit Glaubersalzlösung auswaschen, weil sonst das Blutserum darin zurück bleiben würde.

Lässt man jedoch die Blutkörperchen fortwährend mit Luft oder lufthaltigem Wasser in Berührung, so dass sie sich im arteriellen Zustande befinden, so geht die Flüssigkeit, in

der sie suspendirt sind, farblos durch das Filter; sobald die Körperchen die violette Farbe angenommen haben, welche das venöse Blut charakterisirt, so fliesst eine gefärbte Flüssigkeit durch das Filter.

Dieses Erforderniss erfüllte ich dadurch, dass ich während des Filtrirens und Auswaschens eine ausgezogene Glasröhre in das Filter tauchte und einen starken und anhaltenden Luftstrom hindurch leitete. Auf diese Weise bewegt, setzen sich die Körperchen schwer auf den Wänden des Filters fest, und sie sind hinreichend mit Luft in Berührung, um den arteriellen Zustand beizubehalten.

Auf ein mit schwefelsaurer Natronlösung befeuchtetes Filter wird das so eben aus den Venen gelassene Blut, welches vom Faserstoff befreit und mit schwefelsaurem Natron gemischt ist, gebracht, ein starker Luftstrom durch die Flüssigkeit auf dem Filter geleitet und die abfliessende Lösung durch einen fortwährenden Zufluss von schwefelsaurem Natron ersetzt.

Auf diese Weise kann man die Körperchen frei von Serum erhalten; will man die Operation glücklich beenden, so muss man sie namentlich so viel als möglich beeilen.

Wenn die Körperchen nur etwas Zeit haben, sich auf den Wänden des Filters festzusetzen und dort eine Schicht von einiger Dicke zu bilden, so erhalten diejenigen, welche das Papier unmittelbar berühren, keine Luft und gehen in Violett über; die, welche die äussere Schicht bilden, bleiben arteriell und halten deutlich alle Luft, die in der Flüssigkeit aufgelöst ist, zurück.

Sogleich fliesst die Flüssigkeit gefärbt hindurch, und wenn man diesem Uebelstande nicht begegnet, so geht die Färbung ohne Aufenthalt weiter und zeigt eine wesentliche Veränderung der Körperchen an.

Die Blutkügelchen verhalten sich unter diesen Umständen wie wirkliche lebende Wesen, fähig, der auflösenden Kraft des schwefelsauren Natrons zu widerstehen, so lange ihr Leben anhält; sie erliegen dieser Kraft, sowie sie erstickt sind, indem sie der Luft beraubt werden; diese Asphyxie zeigt sich mit besonderer Geschwindigkeit sowohl durch die Aenderung in der Farbe, wie durch die augenblickliche Lösung.

Es ist die Aufgabe des Chemikers, die Körperchen lebend zu erhalten; man kann die Aëration beschleunigen, die Temperatur auf der Höhe halten, welche die des lebenden Thieres ist. Bei diesen Vorsichtsmaassregeln kann man in wenigen Stunden die Körperchen rein erhalten, wenn man nicht mehr als 5—6 Grm. auf einmal darstellt.

Diese rapide Veränderung der Blutkörperchen, sowie sie der directen Berührung mit Luft oder lufthaltigem Wasser beraubt sind, die ausserordentliche Energie, mit welcher in einer Lage von Körperchen die oben auf liegenden die ganze Menge des Sauerstoffes aufnehmen, der im Wasser gelöst ist, und zu dem darunter befindlichen nur eine Flüssigkeit gelangen lassen, welche nicht geeignet ist, sie zu arteriellisiren, diess sind die Umstände, welche die Aufmerksamkeit der Physiologen in hohem Maasse fesseln müssen.

In den Betrachtungen und Berechnungen, denen die Respiration unterworfen ist, hat man stets das Blut als eine homogene Flüssigkeit betrachtet, welche in den Lungen die Berührung mit der Luft erfahre und mehr oder weniger schleunige Veränderungen erleide.

Ohne Zweifel stellt das Serum des Blutes ein solches Liquidum dar, und ich will nicht bestreiten, dass es Antheil nehme an den Respirationserscheinungen; aber die Blutkörperchen stellen eben so viel im Serum schwimmende Bläschen dar, begabt mit einer eigenthümlichen Respiration, deren Wirkungen, zusammen mit denen, welche aus der Respiration des Serums hervorgehen, das allgemeine Phänomen der Blutrespiration ausmachen.

Man könnte daher, wenn man für einen Augenblick die Einwirkung des Serums auf die Luft bei Seite setzt, sagen, dass die Respiration eines höhern Thiers, und besonders die des Menschen, den Zweck hat, den Blutkörperchen Sauerstoff zuzuführen und die Producte, in welche sie ihn umwandeln, auszustossen.

Wenn man versucht, die Wirkungen der Respiration zu berechnen, so muss man die Membranen berücksichtigen, welche die Umhüllungen der Körperchen bilden; denn man weiss, wie sehr verschieden von der einfachen und reinen Auflösung der Gase die merkwürdigen Phänomene der Endosmose sind, welche die Membranen durchdringen, die zwei verschiedene Gasarten

trennen, oder auch zwei mit verschiedenen Gasen erfüllte Flüssigkeiten.

Um die Respiration richtig aufzufassen, muss sie also in diesen Blutkügelchen oder Bläschen studirt werden, in dem Hauptsitze der Erscheinungen, die sie hervorbringen soll, deren Organisation so ausserordentlich die physikalischen Erscheinungen complicirt.

Die Art und Weise, wie diese Blutkügelchen auf die umgebende oder die aufgelöste Luft wirken, die Bedingungen, unter denen dieselben ihren normalen Charakter beibehalten, werden, von diesem Gesichtspuncte aus, von unbestreitbarem Interesse.

Um die Integrität der Blutkörperchen und die Erhaltung ihrer Fundamentaleigenschaft zu erkennen, besitzen wir zwei gleich sichere Mittel: das Mikroskop und die Behandlung mit Sauerstoff. So lange die Blutkörperchen unverletzt sind, zeigt es uns das Mikroskop; so lange sie arteriell werden können, röthen sie sich bei Berührung mit Sauerstoff.

Alle Welt weiss, dass das Blut während der Circulation zwei verschiedene Charaktere besitzt; es verliert dieselben nicht, wenn es den Körper des Thieres verlassen hat. Das Schlagen, welches den Faserstoff abscheidet, lässt die Blutkörperchen intact und beraubt sie nicht der Fähigkeit, sich zu arteriellisiren.

Eben so wenig wie das Fibrin ist das Albumin zu diesem Phänomen erforderlich; wenn man nach und nach das Serum, in welchem die Blutkörperchen schwimmen, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Natron ersetzt, behalten sie nichts desto weniger ihren unveränderten Zustand bei, wie es das Mikroskop zeigt, und sie werden nicht weniger scharlachroth durch Schütteln mit Sauerstoff.

Die Fähigkeit, die schöne Farbe des Arterien-Blutes anzunehmen, kommt also den Blutkörperchen zu; sie ist unabhängig von dem Eiweiss des Serums, dem Faserstoff und der Einwirkung des lebenden Thieres.

Wenn nun das schwefelsaure Natron diese Eigenschaft nicht aufhebt, so fragt es sich, wird diess der Fall mit allen andern alkalischen Salzen sein? Der Versuch beweist das Gegentheil. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron, welches im Blut enthalten ist, eben so wie das schwefelsaure, kann, wie dieses, mit dem Blute bis zur Sättigung gemischt werden, ohne irgend die Fähig-

keit, arteriell zu werden, diesem zu rauben. Wird mit phosphorsaurem Natron gesättigtes Blut mit Sauerstoff geschüttelt, so nimmt es die arterielle Färbung an und wird dabei vielleicht noch lebhafter roth als von diesem Zusatz des Salzes.

In Beziehung auf diese Eigenschaft wenigstens kann also das Blut unbeschadet eine grössere Menge des schwefelsauren und phosphorsauren Natrons aufnehmen, als es enthält.

Die Salze mit organischen Säuren, wie das Seignettesalz, verhalten sich eben so, so dass es wahrscheinlich ist, dass das Blut auch das milchsaure Natron, selbst in grosser Menge, enthalten darf, ohne in dieser Beziehung Schaden zu leiden.

Das Kochsalz und das Chlorkalium verhalten sich ganz anders. Wird ganz frisches Blut mit Kochsalz gemischt und gleich darauf mit Sauerstoff geschüttelt, so wird es violett und dunkel. Salmiak verhält sich eben so. Vielleicht hängt mit diesen Erscheinungen der schädliche Einfluss des übermässigen Genusses von gesalzenem Fleisch zusammen, welcher leicht Scorbut herbeiführt; vielleicht kann man zwischen dieser Wirkung des Salmiaks und den giftigen Eigenschaften desselben und aller Ammoniaksalze eine nahe Beziehung finden.

Klar ist es, dass einige Salze die Eigenschaft besitzen, dem Blute seine Fähigkeit, sich zu arteriellisiren, zu erhalten, andere, dieselbe zu rauben. Zu den erstern gehören das schwefelsaure Natron, das phosphorsaure Natron und das Seignettesalz; zu diesen die Chlorüre des Kaliums, Natriums und Ammoniums.

Die ersteren Salze sind zu gleicher Zeit geeignet, die Blutkörperchen in ihrer Integrität zu erhalten; sie lassen das Serum ungefärbt abfliessen; die letztern lassen ein gefärbtes Serum durch das Filter gehen.

Es ergiebt sich hieraus, dass die färbende Substanz des Blutes die Eigenschaft, sich arteriell zu färben, vorzüglich besitzt, wenn sie mit den Blutkörperchen verbunden ist, von denen sie einen Theil ausmacht. Diese Eigenschaft ändert oder verliert sich, wenn durch Zerstörung oder Veränderung der Blutkörperchen der Farbstoff in eine wirkliche Auflösung eingeht. Bei sorgfältiger Vergleichung einer und derselben Blutart, mit den alkalischen Salzen in der Kälte gesättigt und mit Sauerstoff geschüttelt, fand ich folgende Verhältnisse:

Die Salze mit zusammengesetzten organischen Säuren, Citronensäure und Weinsteinsäure, erhalten besser als die mit Mineralsäuren die Integrität der Blutkörperchen.

Die Natronsalze sind hierzu besser als die Kali- und Ammoniaksalze geeignet.

Es scheint also eine unerwartete Beziehung zwischen der Unversehrtheit der Körperchen, dem arteriellen Zustande, den Erscheinungen der Respiration und der Natur oder dem Verhältniss der im Blut gelösten Salze zu bestehen.

Es genügt in dieser Beziehung, einige Versuche angestellt zu haben, um überzeugt zu sein, dass die Asphyxie mitten in der Luft oder dem Sauerstoff hervorgerufen werden kann, ohne dass dem Anscheine nach in den Respirationserscheinungen irgend etwas geändert sei, allein durch die Einführung von Salzen, welche das Verhalten der Körperchen zu dem Sauerstoff ändern.

Ich erlaube mir, die Aufmerksamkeit der Aerzte auf diese Art von Erscheinungen zu lenken. Zu einer Zeit, in der die Analyse des Blutes mit so viel Recht ihre Aufmerksamkeit fesselt, wäre es sehr zu wünschen, dass das Studium der Blutkörperchen in einigen entschieden auftretenden Krankheiten besonders beachtet würde.

Alles lässt glauben, dass zwischen ihrer mehren oder minderen Zersetzbarkeit, die mehr oder weniger schnell eintritt, erkennbare und messbare Verschiedenheiten stattfinden, die man auffinden würde, wenn man das Blut bei dem Aderlass in eine Auflösung von schwefelsaurem Natron fliessen liesse und nun verschiedenen Reactionen unterwürfe; oder selbst, wenn man nach dem Entfernen des Faserstoffes versuchte, durch allmählig wachsende Mengen der geeigneten Salze, Kochsalz und Salmiak, die Körperchen zu verändern.

Der mehr oder minder grosse Widerstand, den das Blut diesen verändernden Salzen entgegensetzt, würde zu den Kennzeichen gehören, die durch kein anderes heutzutage in der Diagnostik der Blutkrankheiten ersetzt werden könnten.

Wenn einmal die Blutkörperchen isolirt sind, so hat die Analyse derselben so wenig Schwierigkeiten, dass ich sie mit vollem Vertrauen zu den Resultaten ausführen konnte. Nachdem sie von dem Blutserum vollständig befreit waren, wurden sie auf einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Bald liefer-

ten sie einen völlig trocknen Rückstand. Dieser wurde mit Aether und Alkohol gekocht, wodurch er in Wasser unlöslich wurde, so dass man das schwefelsaure Natron mit kochendem Wasser ausziehen konnte. Abgesehen von der Asche, wurden dabei folgende Resultate erhalten:

	Frau.	Hund.		Kaninchen.
Kohlenstoff	55,1	55,1	55,4	54,1
Wasserstoff	7,1	7,2	7,1	7,1
Stickstoff	17,2	17,3	17,3	17,5
Sauerstoff u. s. w.	20,6	20,4	20,2	21,3.

Es ergiebt sich aus diesen Analysen, wie man aus den Eigenschaften der Blutkörperchen schliessen konnte, dass dieselben zu den Albuminoïden gehören. Wenn der Kohlenstoff etwas höher als im Caseïn und Albumin ausfällt, so rührt diess daher, dass die rothen Körperchen eine färbende Substanz erhalten, die kohlenstoffreicher ist, als ihre eigentliche Masse.

LIX.
Ueber die Farbe des Blutes.

Von

R. F. Marchand.

Unter den Chemikern und Physiologen herrschen noch immer zwei Ansichten über die Ursachen, welche das Phänomen des Farbenwechsels des Blutes bedingen. Die Einen wenden sich zu der rein chemischen Erklärungsweise, während ihnen gegenüber die mechanische gleichfalls die lebhafteste Vertheidigung findet. Es kann nicht fehlen, dass eine Vereinigung beider Ansichten versucht wird; ihr sind in diesem Augenblicke nicht wenige Naturforscher geneigt.

Da der eisenhaltige Blutfarbstoff bei der Einwirkung der Kohlensäure und des Sauerstoffes scheinbar eine Veränderung erfährt, so lag es wohl nahe, die ganze Reaction auf das Eisen allein zu übertragen. Van Maak hat diese Idee zuerst aus-

geführt *). Er nimmt an, dass der kohlensaure Cruor durch Sauerstoffgas zersetzt werde, so dass sich der Cruor oxydirt, die Kohlensäure aber frei werde, gleichwie das kohlensaure Eisenoxydul durch die Einwirkung der feuchten Luft zersetzt und in Eisenoxydhydrat verwandelt wird.

Diese Vorstellung ist nicht ohne Beifall geblieben; sie lässt sich jedoch nicht mit den Erfahrungen vereinigen, und namentlich beweisen Mulder's Versuche, welcher den eisenfreien, dennoch blutroth gefärbten Farbstoff darstellte, dass das Eisen in den Kügelchen nicht als Ursache der Farbe derselben anzusehen sei **). Es blieb noch die Möglichkeit, dass das Eisen dennoch der Vermittler der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe sein dürfte. Auch hiergegen sprechen die Erscheinungen, unter denen diese Reactionen vor sich gehen, und der Zustand des Eisens, in welchem es im Hämatin enthalten ist.

Mulder sah das Eisen des Hämatins in Schwefelsäure sich unter Wasserstoffausscheidung auflösen; es ist also, wenn man hier noch so sagen darf, metallisch in der Verbindung enthalten. Ich fand bei Wiederholung des Versuchs gar keine Wasserstoffentwickelung nachweisbar, vielleicht wegen zu geringer Menge des angewendeten Materials, aber sicher auch keine Kohlensäureabscheidung, und dennoch Bildung eines Oxydulsalzes. Der vom Eisen befreite Farbstoff hatte, wie es Mulder angiebt, seine völlig rothe Farbe behalten und hinterliess kaum eine Spur einer Asche.

Ueber die Färbung des Blutes sind zuletzt von Scherer und Bruch und gegen letzteren von Reuter einige Versuche angestellt worden, welche zum Theil widersprechende Ergebnisse lieferten ***). Die Controversen, wie sie an dem citirten Orte geführt sind, haben eine ziemliche Ausdehnung gewonnen; ich

---

*) *De ratione quae colorem sanguinis inter et respirationis functionem intercedit Dissert. Kiliae.* 1834.

**) D. Journ. Bd. XXXII, S. 186.

***) Scherer in Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rationelle Medicin, Bd. I, S. 288. Dagegen Bruch ebend. S. 440. Dagegen Reuter ebend. Bd. III, S. 165, dagegen Bruch ebend. S. 308.

halte es nicht für nöthig, sie ausführlich mitzutheilen; die Hauptpuncte derselben werden sich hier unmittelbar ergeben.

Die Hauptfrage ist, ob bei der Farbenveränderung das Blut durch Sauerstoff und Kohlensäure chemisch verändert wird, oder nicht; ob sich also die Substanz durch den unmittelbaren Einfluss des Sauerstoffes oxydire und durch Kohlensäure, da eine Reduction durch dieselbe nicht denkbar ist, eine Verbindung gebildet werde, die aus dem oxydirten Stoffe mit Kohlensäure bestände.

Eine zweite Auffassung würde die sein, dass der Sauerstoff sich nicht mit dem ganzen Farbstoff verbände und in Verbindung mit demselben bliebe, sondern nur mit einem Theil seines Kohlenstoffes und vielleicht des Wasserstoffes, um Kohlensäure und Wasser zu bilden; diese träten aus und bildeten auf diese Weise einen wesentlichen Theil des ganzen Respirationsprocesses.

Dumas stellt *) die Rolle, welche die Blutkörperchen in der Respiration spielen, so dar, dass er sie als eigene lebende Wesen betrachtet, die ihren eigenen Respirationsprocess haben. Aus diesem resultirt die Respiration des Thieres. So lange die Körperchen intact sind, bewahren sie die Fähigkeit des Lebens, sowie sie zerstört, auflöslich sind, sterben sie in der Asphyxie.

Was heisst dieser Ausdruck? Ohne Zweifel, dass, so lange die Blutkörperchen leben, sie aus dem eingeathmeten Sauerstoff Kohlensäure und Wasser bilden, sobald sie zerstört sind, ihre Farbe und Form verloren haben, sie schwarz werden und dem Angriff der Salze, dem sie früher widerstehen konnten, erliegen, sie diese Fähigkeit verlieren. Ihre Respiration ist die Endosmose, das Abbild derselben würde die Respiration in den Lungen sein, eine Wiederholung im grossen Maassstabe.

Wir dürfen fragen, ob die Erfahrung diese Vorstellung begünstige, ob sie dieselbe zulasse?

In meiner Untersuchung *„über die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Blut und seine Bestandtheile“* **) habe ich nachzuweisen gesucht, dass der Sauerstoff auf das aus dem Körper abgeschiedene Blut keine chemische Reaction ausübe, welche sich durch eine Kohlensäureentwickelung manifestire. Ich glaubte

---

*) S. die vorige Abhandlung.

**) D. Journ. Bd. XXXV, S. 385.

diesem Resultate um so mehr Zutrauen schenken zu dürfen, als es im Einklang mit den von Magnus beobachteten Erscheinungen stand*).

Jetzt kann meinen Versuchen ein Einwand gemacht werden, und zwar liegt derselbe in der Vorstellung Dumas's ausgesprochen. Die Blutkörperchen, welche ich der Einwirkung des Sauerstoffes unterwarf, hatte ich getödtet; ich hatte sie sorgfältig alles Sauerstoffes, den sie enthielten, beraubt, sie waren nicht mehr arteriell, ohne Zweifel würden sie sich in schwefelsaurem Natron gelöst haben.

Es war möglich, dass die noch intacten Blutkörperchen sich anders verhielten; möglich, dass sie, mit Sauerstoff in Berührung, auch ausserhalb des Organismus noch Kohlensäure erzeugten. Will man ihnen eine wirkliche Respiration zuschreiben, so muss der Versuch es beweisen.

Frisches gemischtes Hammelblut, wie es aus dem Thiere strömte, wurde augenblicklich geschlagen, noch warm in die erwärmte gesättigte Glaubersalzlösung gebracht und schnell filtrirt. Während der Filtration wurde der Trichter durch ein Wasserbad, das ihn umgab, stets auf 36° C. erhalten und eine concentrirte Glaubersalzlösung von dieser Temperatur hinzugefügt, ausserdem aus sechs, in die Flüssigkeit tief eintauchenden Röhren Sauerstoff durch diese geleitet. Dennoch war es nicht möglich, zu Ende der Filtration das Serum ganz farblos abfliessen zu lassen, und unmittelbar auf dem Filter war die Schicht der Blutkörperchen schon dunkelroth. Diese dunklere Färbung kann ich jedoch nicht für eine chemische Veränderung der Körperchen halten; etwa eine Folge des zu mangelhaft hinzugeführten Sauerstoffes. Wahr ist es, dass, wenn das Blut sich durch das eintretende Gas in steter Bewegung befindet, der dunkelrothe, gallertartige Absatz sich nicht erzeugt; eben so wenig bildet er sich aber in einem offenen oder verschlossenen Gefässe, welches das mit Glaubersalz versetzte Blut enthält, wenn es geschüttelt wird. Es entsteht derselbe auf dem Filter durch die dichtere Aggregation der auf einander gelagerten Partikelchen. Die hellrothen

*) Poggend. Ann. LXVI, 177. Ueber das Absorptionsvermögen des Blutes für Sauerstoff. Auszug in d. Journ. XXXV, 385 Note.

bedecken diesen dunklen Absatz, um selbst, wenn auch sie bedeckt werden, dunkelroth zu werden. Lässt man die Blutmischung in einer Flasche stehen, so findet man noch nach zwölf Stunden und länger die Farbe ziemlich unverändert; auf dem Boden jedoch hat sich auch eine Schicht des dunkelrothen Absatzes gebildet. Der grösste Theil war auf dem Filter scharlachroth geblieben; das Mikroskop zeigte die Form, welche die Körper immer nach dem Vermischen mit Glaubersalz besitzen. Mit der Salzlösung in eine Flasche gebracht, wurden die Körperchen mit einem durch Kalilauge gewaschenen Sauerstoffstrom behandelt. Das austretende Gas ward in Barytwasser geleitet. Nach der Einwirkung von 20,000 Cb. C. Sauerstoff war das Barytwasser eben so klar geblieben, wie es angewendet war; der Sauerstoff war unverändert entwichen, wenigstens hatte er keine Kohlensäure gebildet.

Ein zweiter Versuch wurde so schnell ausgeführt, dass das Blut schon zwei Stunden nach dem Auffangen in den Apparat gebracht werden konnte, nachdem das ganze Volumen der Blutflüssigkeit und die dazu gesetzte Glaubersalzlösung abgeflossen und schon zweimal durch warme Salzlösung ersetzt worden war. Ich fürchtete fast, die kohlensäurehaltige Blutflüssigkeit möchte noch nicht vollständig verdrängt sein, doch gab der Sauerstoffstrom an das Barytwasser keine Kohlensäure ab.

Ich kann daher der Ansicht Dumas's von der Respirationsfähigkeit der Blutkörperchen ausserhalb des Körpers nicht wohl beipflichten, und ich darf diese Versuche als eine erweiternde Bestätigung der früher von mir angestellten betrachten.

Ich will hier nicht von der Einwirkung sprechen, welche der Sauerstoff auf das Blut und seine Bestandtheile im Organismus haben *könne*, ob er die Bildung von Proteïnoxyden veranlasse oder nicht; es ist hier nur meine Absicht, zu untersuchen, ob die Reactionen, welche die Färbung des Blutes, ausserhalb des Körpers, herbeiführen, als chemische oder als physikalische zu betrachten seien.

Wird durch gemischtes Blut, wie es beim Schlachten erhalten wird, Sauerstoff und durch die gleiche Menge Kohlensäure geleitet, so wird, wie ein jeder weiss, das erstere Blut hellroth, diess violett. Dass man durch Umwechselung der

Gasarten die Farben in den behandelten Blutarten umwechseln kann, ist ebenfalls allgemein bekannt.

Fängt man arterielles und venöses Blut desselben Thieres für sich auf, so erreicht das arterielle nicht die brillante Farbe, das venöse nicht die Tiefe der künstlich hergestellten Teintüren. Das arterielle Blut enthält immer Kohlensäure, das venöse immer Sauerstoff; schüttelt man anhaltend die Blutarten mit dem einen Gase allein, so werden die fremdartigen völlig ausgeschieden und seine Wirkung tritt rein auf.

Will man in dem Austausch der Farben und auch der Gase eine chemische Wirkung erkennen, so begegnet man Schwierigkeiten, welche, meiner Meinung nach, unüberwindlich sind. Das Ausscheiden der Kohlensäure aus einer aufgelösten chemischen Verbindung durch eine andere Gasart, wenn diese auch gegen die Verbindung selbst indifferent ist, hat Analogien; ich selbst habe früher ein solches Beispiel angeführt *). Daher würde es auch nicht überraschen, wenn man sieht, dass die Kohlensäure aus dem damit geschüttelten Blute zum grössten Theile unter der Luftpumpe entweicht. Vergleicht man die Farbe des mit Kohlensäure gesättigten und des ausgepumpten Blutes, so ist dieses wesentlich heller. Die mehr oder minder helle Farbe zu beurtheilen, ist für diese, so wie für alle spätern Versuche nothwendig, das Blut in gleich weite, etwa 4 Linien, Reagenzcylinder zu giessen und diese bei auffallendem und durchfallendem Tages- und besonders auch Kerzenlicht zu prüfen. Versäumt man diess, so wird man ohne Zweifel Farbenveränderungen übersehen, die auf diese Weise ganz sicher zu beobachten sind **).

Bei Anwendung des mit Sauerstoff gesättigten Blutes statt des kohlensauren sieht man unter der Luftpumpe lebhaft Gasblasen entweichen, obwohl nicht so zahlreich als bei dem vorigen Versuch; das Blut wird viel dunkler.

Dieser Sauerstoffverlust, verbunden mit der Farbenveränderung, kann keine Desoxydation sein; es kann nur mechanisch aufgenommener Sauerstoff entwichen sein. Freilich sinkt die Farbe des ausgepumpten Blutes niemals so tief, dass sie dem des aus-

*) D. Journ. Bd. XXXV, S. 389.

**) Bei dickeren Schichten ist es zweckmässig, die Farbe des Schaumes zu berücksichtigen, wie diess auch Bruch empfohlen.

gepumpten kohlensauren gleich käme, aber sie nähern sich sehr merklich, wenn man das Auspumpen lange Zeit fortsetzt und die Gasentwickelung durch Erwärmung des Blutes bis auf 30° C. beschleunigt. Die Blutkörperchen zeigen sich unter dem Mikroskop noch unversehrt, und der Sauerstoff röthet das so behandelte Blut, die Kohlensäure schwärzt es. Es ist unverändert geblieben.

Bei der Prüfung dieser verschiedenen Blutsorten unter dem Mikroskop konnte ich keine sichere Verschiedenheit beobachten. Haben sie Andere mit Sicherheit wahrgenommen, so kann ich dem natürlich nicht widersprechen; ich theile mein Unvermögen in dieser Beobachtung mit zu geübten Mikroskopikern, als dass ich hätte erwarten dürfen, positivere Wahrnehmungen zu machen. Davon indessen glaube ich überzeugt sein zu können, dass eine Biconcavität und Biconvexität der arteriellen und venösen, oder mit Sauerstoff und Kohlensäure behandelten Blutkörperchen nicht beobachtet werden kann.

Wenn man das Auspumpen in der Wärme, wodurch die *indifferente* Farbe des Blutes hergestellt wird, für eine zu gewaltsame Maassregel hält, welche wohl geeignet wäre, eine chemische Zerlegung herbeizuführen, so wird man diese Einwendung nicht machen dürfen, wenn man denselben Effect eintreten sieht durch Einleiten des Wasserstoffs oder des Stickstoffs in das mit Sauerstoff geschwängerte Blut. In der That wird, wie diess schon früher gleichfalls beobachtet ist, die rothe Farbe vernichtet, es bildet sich nicht die Farbe des mit Kohlensäure geschüttelten aus, dennoch ist sie tiefer als die des natürlichen Venenblutes. Der Sauerstoffgehalt des letzteren erklärt diess. Wollte man annehmen, dass der Wasserstoff die Verbindung des Farbstoffes mit dem Sauerstoff reducirte, so würde man keine Analogie dafür auffinden; wir dürfen noch weniger eine solche Deutung derselben Wirkung, die durch den gasförmigen *Stickstoff* hervorgebracht wird, unterlegen, und dennoch wirkt dieser ganz eben so wie der Wasserstoff. Endlich müsste, wenn der Sauerstoff mit den Blutkörperchen Kohlensäure zu erzeugen im Stande wäre, die Färbung des mit Sauerstoff geschwängerten Blutes bald verschwinden; die gebildete Kohlensäure müsste ihrerseits in Reaction treten, und das Blut müsste schwarz werden. Diess beobachtet man nicht. Nach mehreren Stunden war das Blut noch

eben so intensiv roth als zu Anfang der Einwirkung; nach 12 Stunden hatte es an Lebhaftigkeit verloren; es hatte in einer wohl verschlossenen Flasche gestanden. Unter dem Mikroskop liess sich der Grund der Veränderung auffinden. Unter den normalen Körperchen befanden sich schon zahlreich veränderte, durch den gezackten und gefranzten Rand erkennbar *). Mit dieser Veränderung ist eine Fäulniss verbunden, welche sich durch Kohlensäureentwickelung, also Schwärzung des Blutes, anzeigt. Diese Thatsachen, glaube ich, zeigen, dass die Einwirkung der Gasarten nur eine mechanische ist, und, wenn nicht durch Formveränderung, was gewiss schwer zu entscheiden sein möchte, doch durch die Anwesenheit des absorbirten Gases in der gefärbten Flüssigkeit wirke. Magnus hat diese Erscheinung sehr treffend mit dem Verhalten der Eisenvitriollösung gegen Stickstoffoxyd verglichen, und es scheint in der That dieselbe zu sein **).

Prüfen wir diess Verhalten der Gasarten gegen wässrige Lösungen des Blutes, so wird die ausgesprochene Ansicht noch mehr bestätigt.

Van Maak ***) und Bischoff †) haben hierüber schon vor langer Zeit Versuche angestellt; das, was ich beobachtet habe, führe ich hier an, weil dieser Gegenstand ein Streitpunct zwischen Scherer und Bruch geworden, über den ich mich durch eigene Erfahrung zu unterrichten wünschte.

Mischt man 2 Vol. Wasser zu Blut, welches frisch aufgefangen ist, so wird es sehr dunkel; die Körper werden ihres Farbstoffes beraubt, sie scheinen sich selbst zu lösen, sind indessen noch nach langer Zeit durch jodhaltige Jodwasserstoffsäure wieder zu finden.

---

*) Vergleiche Donné's *Cours de Microscopie. Atlas exécuté d'après nature au microscope-daguerréotype. Pl. V. Fig.* 17.

**) Ein Versuch, den Bruch ausgeführt hat, die Reducirbarkeit des Hämatins zu zeigen, indem er die Indigküpe mit ausgepumptem Blut zusammenbrachte und dadurch Bläuung des Indigs eintreten sah, kann keine Beweiskraft haben. Durch Auspumpen wird nicht aller Sauerstoff aus dem Blute herausgeschafft. Es hätte das Blut mit einem Strome von Wasserstoff behandelt und dabei ausgepumpt werden müssen, dann würde keine Bläuung eingetreten sein.

***) A. a. O.

†) *Commentatio de novis quibusdam experimentis chemico-physiologicis ad illustrandam doctrinam de respiratione institutis.* 1837.

War das Blut mit Sauerstoff, oder mit Luft, Wasserstoff und Kohlensäure vor dem Vermischen mit Wasser geschüttelt, so findet man bei auffallendem Lichte zwischen Sauerstoff und Luft, und zwischen Kohlensäure und Wasserstoff keinen Unterschied. Der Schaum des mit Wasserstoff geschüttelten Blutes ist heller als der des mit Kohlensäure behandelten. Der Unterschied wird deutlicher, wenn man die Lösungen gegen Kerzenlicht mit durchfallendem Lichte betrachtet. Das Wasserstoffblut ist durchsichtiger. Eben so findet man hier das Blut, mit Sauerstoff geschüttelt, lichter als das mit Luft geschüttelte, es ist zu gleicher Zeit durchsichtiger.

Das mit Kohlensäure geschüttelte wässrige Blut wird nach längerem Stehen am Rande immer heller, jedoch ist die durchsichtigere Schicht nach 12 Stunden eine sehr schwache, offenbar durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft.

Wird die wässrige Blutlösung, welche eine schwarze Farbe besitzt, mit Luft geschüttelt, so wird sie hell und sehr durchsichtig. Sie wird es auch, wenn Luft oder Sauerstoff *hindurchgeleitet* wird. Bruch hat diess ganz richtig beobachtet. Scherer glaubte annehmen zu müssen, es sei diese Durchsichtigkeit eine Folge fein vertheilter, durch das Schütteln entstandener Luftbläschen. Er fand dieselbe Reaction bei Kohlensäure.

Dagegen bemerkt Bruch sehr richtig, dass Champagner, so lange er moussirt, undurchsichtig und trübe ist; ausserdem ist die Beobachtung, dass Kohlensäure eben so wirke wie Sauerstoff, unrichtig.

Wendet man ein Gemenge von Kohlensäure und $\frac{1}{6}$ Sauerstoff an, so wirkt diess noch ähnlich wie der reine Sauerstoff; selbst bei $\frac{1}{20}$ Sauerstoff findet noch sehr deutliches Klarwerden statt. Möglich, dass Scherer sich nicht ganz sauerstofffreier Kohlensäure bedient hat.

Schüttelt man das wässrige Blut mit Luft und bringt es unter das Mikroskop, so findet man nicht eine Spur einer Luftblase. Lässt man das Blut im Cylinder stehen, so bleibt es so lange klar, als es noch frisch ist; erst wenn es sich zersetzt, wird es trüber und endlich undurchsichtig.

Schüttelt man die klare Blutlösung mit Kohlensäure, so wird sie dunkler und endlich ganz undurchsichtig für Tageslicht; schwach durchsichtig für Kerzenlicht. Dieselbe Wirkung tritt durch Wasserstoff auf, doch nicht in so hohem Maasse.

Schüttelt man das wässrige Blut mit reiner Kohlensäure oder Wasserstoff, so wird es *niemals heller und klar*.

Der Umstand, den Scherer hervorhebt, dass mit Milch *geschütteltes* wässriges Blut hellroth wird, eben so mit Oel, Kreide und Gips, beweist nur, dass eben mit Luft geschütteltes Blut diese Erscheinung zeigt. Dass überdiess eine dunkle Flüssigkeit, mit einem weissen Körper gemischt, heller wird, darf nicht wohl befremden.

Endlich will ich noch einige Worte über das Verhalten des Blutes zu einigen Salzlösungen anführen.

Steevens *) fand die Einwirkung der alkalischen Neutralsalze auf das Blut so übereinstimmend mit den Erscheinungen des arteriellen Blutes, dass er die Ueberzeugung gewann, die Arteriellität sei mit der Salzhaltigkeit innig verbunden. Dumas hat die Aufmerksamkeit der Aerzte von Neuem auf diesen Gegenstand gelenkt, und mit Recht.

Nicht richtig ist es, wenn man die Sauerstofffärbung und die des Glaubersalzes identisch setzt. Diese ist entschieden scharlachröther.

Die Wirkung des Salzes ist wesentlich eine mechanische und der Grund, dass die Mischung sich filtriren lässt, in einem ähnlichen Verhalten zu suchen, wie es feinzertheilte Niederschläge zeigen, z. B. schwefelsaurer Baryt, die auch nicht durch das Filter gehen, so lange die Flüssigkeit eine gewisse Menge von Salzen, z. B. Salmiak, enthält.

Das mit Kohlensäure gesättigte Blut wird chocoladenbraun, das mit Wasserstoff gesättigte heller, jedoch auch braun, und endlich tritt bei dem sauerstoffhaltigen Vermeilfarbe auf. Zusatz von Wasser ändert in der Farbe sehr wenig, selbst wenn das gleiche Volumen angewendet wird.

Die Differenz der Wirkung der Salze und des Sauerstoffs tritt deutlich hervor im Verhalten gegen gewässertes Blut. Wird das gewöhnliche gewässerte Blut mit Luft geschüttelt, so wird es, wie angeführt, hell und *durchsichtig*; mit Salzlösung versetzt, wird es hell und *trübe*. Es muss hier offenbar eine Wirkung auf die Blutzellen ausgeübt werden **).

*) *Observations on the healthy and diseased properties of the blood. Lond.* 1832.

**) Wird Blut stark ausgepumpt und nun mit dem Salz versetzt, so wird es heller als nicht ausgepumptes; die schwärzende Kohlensäure ist ihm entzogen.

Wird Blut, welches gefärbt ist und in welchem man nur sehr kleine Körnchen noch entdecken kann, halb so gross wie die Blutkörperchen, mit Luft geschüttelt, so wird es durchsichtig. Ein Zusatz von Salz verändert es nicht.

Die Wirkung der verschiedenen Salze ist im ersten Augenblicke ziemlich gleich. Glaubersalz, Salmiak, Kochsalz machen das Blut gleichartig scharlachroth. Zuerst beginnt das Kochsalz, die Farbe dunkler werden zu lassen; viel später der Salmiak. Der Farbstoff wird nach und nach gelöst; man erhät eine Flüssigkeit, ähnlich dem wässrigen Blute. Sie ist durchscheinend und wird dunkler durch Einwirkung der Kohlensäure.

LX.

Ueber die durch Krankheit der Ulmenstämme erzeugten Producte und den Schleim der Ulmen, Linden und des Leinsamens.

Von

H. Braconnot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Juill.* 1846.)

(Auszug.)

Vauquelin hat vor fast einem halben Jahrhundert die krankhaften Producte der Ulmen untersucht und unter dem Namen *matière noire* eins derselben bezeichnet, in welchem er Ulmin fand, ein zweites nannte er *matière blanche.* Diese Producte entstehen gewöhnlich durch ein ungeschicktes Beschneiden der an den Promenaden angepflanzten Ulmen. Aus diesen Wunden fliesst eine Flüssigkeit aus, welche, indem sie sich zwischen Holz und Rinde der Bäume einfiltrirt, diese desorganisirt und häufig den Untergang der Bäume verursacht. Diese Flüssigkeit verbreitet sich auch häufig an der Aussenseite des Stammes und überzieht sie mit einer gallertartigen Brühe, die beim Eintrocknen weiss wird wie Kalkstein. In diesem Zustande wurde sie von Vauquelin untersucht, welcher folgende Zusammensetzung dafür angegeben hat:

Vegetabilische Materie	0,605
kohlensaures Kali	0,342
kohlensaurer Kalk	0,050
kohlensaure Talkerde	0,003
	1,000.

Es wurden nun, um jene vegetabilische Materie, welche Vauquelin nicht weiter untersuchte, kennen zu lernen, 100 Grm. einer solchen aus dem Geschwür einer Ulme in der Baumschule zu Nancy nach dem Regenwetter ausgeflossenen Materie untersucht. Sie hinterliessen 14 Grm. trocknen Rückstand, welcher mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Dieses Waschwasser hinterliess nach dem Verdampfen 0,5 Rückstand, welcher mit Säuren stark aufbrauste und etwas braun gefärbt war, aber bei Säurezusatz kein Ulmin absetzen liess. Dieselbe Flüssigkeit liess den Geruch von Essigsäure erkennen. Dieser Salzrückstand war beinahe nur zweifach-kohlensaures Kali, ein wenig Schleim und braun färbende Materie und enthielt ausserdem noch Spuren von schwefelsaurem und von salzsaurem Kali.

Die ausgewaschene organische Materie wurde mit Wasser gekocht und löste sich darin bis auf einen Rückstand von 8 Grm. kohlensaurem Kalk vollständig. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten gallertartig und bestand aus Bassorin und pektinsaurem Kali und einer eigenthümlichen Gallerte. Um diese von den beiden ersteren zu trennen, wurde die ausgeflossene Materie durch salzsaures Wasser von kohlensaurem Kalk und Kali befreit, welches die organische Substanz darin unverändert lässt; diese wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Weingeist fällte dann daraus eine Substanz, welche sich wie Bassorin verhielt. Die so behandelte Materie wurde nun wiederholt mit Wasser ausgekocht und die schleimige Flüssigkeit durch Filtration durch Leinen von der Pektinsäure getrennt. Beim Erkalten gestand diese Flüssigkeit zu einer der thierischen Gallerte ganz ähnlichen Masse.

Getrocknet ist sie halbdurchsichtig, geschmacklos und geruchlos. In kaltes Wasser getaucht, löst sie sich nicht vollkommen, schwillt darin nicht auf und erweicht kaum. In heissem Wasser dagegen löst sie sich leicht auf und erzeugt damit in geringer Menge eine Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten gela-

tinirt. Diese Eigenschaft verliert die Substanz, wenn man sie, um sie zu trocknen, lange der Luft ausgesetzt hat.

Ueberlässt man diese Gallerte sich selbst, so zieht sie sich zusammen und es scheidet sich Wasser aus, im Uebrigen erleidet sie weiter keine Veränderung, sie scheint in kaltem Wasser daher nur wenig löslich zu sein. Aus ihrer Lösung in heissem Wasser wird sie durch Alaun, essigsaures Bleioxyd, Kalk-, Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze coagulirt; Quecksilbersublimat dagegen, Brechweinstein, Galläpfelaufguss und Jodtinctur bringen keine Veränderung in dieser Lösung hervor. Unter Zusatz von Schwefelsäure gekocht, verliert sie die Fähigkeit, zu gelatiniren, sie verwandelt sich in eine gummiartige Masse.

Bei Behandlung mit Salpetersäure bildete sich Oxalsäure, oxalsaurer Kalk und keine Schleimsäure. Bei der trocknen Destillation entstand ein saures Product, welches Ammoniak enthielt. Endlich kann diese Gallerte nicht mit Pektin verwechselt werden, denn nach dem Kochen mit Kali gab Salzsäure keinen Niederschlag von Pektinsäure.

Sie lässt sich vielleicht mehr mit der Substanz vergleichen, welche das isländische Moos enthält, aber auch hiermit stimmt sie in ihren Eigenschaften nicht vollkommen überein. Die Zusammensetzung der ganzen Materie ist folgende:

Wasser	86,0
kohlensaurer Kalk	8,0
kohlensaures Kali, essigsaures Kali	0,5
eigenthümliche Gallerte	3,3
Bassorin	1,6
pektinsaures Kali	0,6
Spuren von Talkerde, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium	
	100,0.

In der Vermuthung, dass der Schleim, welcher in der Rinde und den Blättern der Ulmen enthalten ist, dieselbe Substanz sei, verglich der Verfasser diese mit jener, fand aber ein anderes Verhalten, welches mehr mit dem Schleim des Leinsamens und

desjenigen der Linden übereinstimmte. Eine Quantität Rinde theilt dem Wasser, welches man damit kocht, eine auffallend schleimige Beschaffenheit mit. Die Materie darin ist indessen nicht eigentlich gelöst, denn sie scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser aus. Sie reagirt wie der Schleim des Leinsamens schwach sauer. Beim Austrocknen in der Wärme verlor diese Substanz, so wie die aus dem Leinsamen und der Lindenschleim, ihre schleimige Beschaffenheit. Bei der trocknen Destillation lieferte sie ein ammoniakalisches Product. Beim Verbrennen hinterlässt dieser Schleim eine nicht geringe Menge Asche, aus welcher Wasser kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Chlorkalium und phosphorsaures Kali auszieht. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche löst sich in Salpetersäure mit Aufbrausen. Setzt man die Flüssigkeit der Wärme aus, so bildet sich eine Gallerte, und bringt man diese zur Trockne und löst den Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure, so bleibt ein sehr bedeutender Rückstand von Kieselerde, und die Flüssigkeit, die man davon gesondert hat, giebt mit Kalkwasser einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk. Aehnlich verhält sich der Schleim der Linde und des Leinsamens.

Bei Behandlung dieses Schleimes mit Salpetersäure in der Wärme bildete sich oxalsaurer Kalk und Oxalsäure. Alaunlösung fällte ihn nicht. Eisenoxydsalze färbten sich durch einen geringen Gerbsäuregehalt etwas schwärzlich damit, essigsaures Bleioxyd und Kupferoxyd gaben reichliche Niederschläge. Eben so wird er durch Kalk- und Barytwasser gefällt, aber Quecksilbersublimat bringt keine Veränderung darin hervor.

Die schleimige Substanz der Ulme ist, wie bereits angegeben, nicht eigentlich gelöst, sondern nur suspendirt. Durch Zusatz von Weingeist zu der Flüssigkeit, worin sie enthalten ist, kann man sie durch Absetzen von einer sich in Flocken absetzenden Materie reinigen, durch einen grösseren Zusatz von Weingeist zieht sich mehr zusammen und kann dann auf ein leinenes Tuch gesammelt werden.

Diese mit Weingeist gefällte Materie, so wie aus Leinsamen oder Linden dargestellte und mit Weingeist gefällte Materie, ist halbdurchsichtig, an der Luft unveränderlich, geruchlos und geschmacklos und lässt sich leicht in Pulver verwandeln.

Ein Stück der getrockneten Substanz weicht in kochendem

Wasser kaum auf und löst sich nicht, in kaltem Wasser quillt sie auf und liefert damit allmählig eine schleimige Flüssigkeit, die der ursprünglichen aus Ulmen oder Leinsamen ganz ähnlich ist. Beim Kochen verliert diese Lösung ein wenig ihre klebrige Beschaffenheit und scheint sich übrigens nicht weiter zu verändern. Der Schleim aus Ulmen, Linden und Leinsamen hat keine Reaction auf Lakmus. Kalkwasser und Barytwasser färben diesen Schleim. Salpetersaures Quecksilber und basisch-essigsaures Bleioxyd bilden darin reichliche Niederschläge. Schwefelsaures Eisenoxyd trübt seine Lösung nicht, eben so verhält sich Chlorcalciumlösung; setzt man aber zu diesem Gemisch ein wenig Kali, so entsteht ein käsiger Niederschlag, der den Schleim mit niederreisst. Auf diese Weise kann man den Schleim aus einem Decoct von Leinsamen, Linden oder Ulmen unmittelbar niederschlagen und, wenn man ihn darauf mit verdünnter Salzsäure behandelt, die den Kalk auszieht, ohne den Schleim zu verändern, dieses Verfahren zur Darstellung desselben benutzen; er ist aber sehr schwer auszuwaschen. Kocht man den Schleim aus Linden, Ulmen oder Leinsamen mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine gummiartige Masse, die in Wasser löslich ist.

Hat man diesen Schleim in Wasser aufquellen lassen und ihn durch Schütteln mit Wasser in Schleim verwandelt, so nimmt er, wenn er mit Kalilauge versetzt wird, mehr Consistenz an und verwandelt sich in eine Art Gallerte, die aber beim Kochen ihre Consistenz ganz und gar verliert und eine Flüssigkeit liefert, aus welcher Säuren nichts weiter fällen und die das Ansehen von Gummi hat.

Galläpfelaufguss trübt die Lösungen dieses Schleimes nach längerer Zeit und zwar den der Ulme und Linde weniger als den Leinsamenschleim. Bei der Destillation liefert sie Ammoniak. Mit Salpetersäure gab sie keine Schleimsäure. Diese Substanz ist durch dieses Verhalten vom Bassorin und andern bekannten ähnlichen Körpern verschieden. Sie findet sich ausser in den drei genannten Pflanzentheilen noch im Flohsamen und wahrscheinlich noch in vielen andern Pflanzentheilen.

Um sie von ähnlichen zu unterscheiden, schlägt der Verfasser vor, sie *Linin* zu nennen. Sie ist stets von einer stickstoffhalti-

gen Materie begleitet, die dem Aeussern nach gummiartig ist, bei der trocknen Destillation Ammoniak liefert und aus ihrer wässrigen Lösung durch Galläpfelaufguss gefällt wird.

LXI.

Experimentelle Untersuchung über die Nahrungsfähigkeit des Viehfutters im grünen Zustande oder in Gestalt von Heu.

Von

Boussingault.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. Juill.* 1846.)

Man hat gewöhnlich die Meinung, dass das grüne Futter viel nährender sei als das Heu, welches daraus getrocknet wird, man glaubt, mit andern Worten, dass 100 Kilogrm. Klee, Luzerne, Wiesenkräuter eine viel grössere ernährende Kraft haben als das Heu, das aus ebenfalls 100 Kilogrammen desselben grünen Futters gewonnen wird. Wenn ich aber das vergleiche, was über diese interessante Frage geschrieben ist, so finde ich diese Ansicht nirgends zur Genüge bestätigt. Es haben allerdings zwei gute Beobachter, die Herren Perrault de Jotemps, erkannt, dass 1,5 Heu von Klee oder Luzerne erforderlich sind, um 4 Kilogramme jener Kräuter im frischen Zustande zu ersetzen, wenn man damit Widder füttert, und man hat bei der einen wie bei der andern Ration einen genügenden Ertrag an Wolle und an Fleisch. Andererseits haben jene Oekonomen durch ihre Praxis ausgemittelt, dass 100 Kilogrm. Klee oder Luzerne bei ihrer Umwandlung in Heu und Berücksichtigung aller zufälligen Verluste im Durchschnitt 23 Kilogrm. Heu liefern. Hieraus berechnet man in der That für die Fütterung eines Widders die Menge von 1,5 Kilogrm. trockner Luzerne der von 6,52 Kilogrm. grüner Luzerne äquivalent, d. h. 2,5 Kilogrm. grünen Futters mehr, als wenn man unmittelbar grünes Futter verwandt hätte. Auf 100 Kilogrm. grünes Futter beträgt dieses Verhältniss 163 grünes Futter, um als Heu der ersteren Menge gleich ernährend zu sein.

Man sieht indessen leicht, dass die Methode der Bestimmung zu indirect ist, als dass sie die gestellte Frage lösen könnte. Die Behandlungsweise der Herren Perrault de Jotemps lehrt, was Niemand bestreiten wird, dass, um alle zufälligen Nachtheile zu vermeiden, es am besten ist, das Futter so viel als möglich grün zu verwenden; allein dass das Futter im trocknen Zustande an Nahrungsfähigkeit verloren habe, folgt daraus durchaus nicht, und es bleibt die physiologische Frage noch unerledigt. Ich habe seit mehreren Jahren hierüber Versuche angestellt und zu diesem Zwecke mit der grössten Sorgfalt beobachtet, welchen Einfluss ein Wechsel von trocknem und grünem Futter auf das Gewicht von zwei und dreissig Pferden ausübte. Die Resultate sprachen bald für, bald gegen die Fütterung mit grünen Nahrungsmitteln, und zahlreiche Versuche führten nicht weiter als der Anfang der Untersuchung.

Diese Widersprüche lagen in der Unvollkommenheit der Methoden, nach welchen der Gegenstand bearbeitet wurde. Denn wenn mit vorvorjährigem Heu gefüttert wurde, so war dieses schon an und für sich nicht dem vorjährigen der Qualität nach mehr gleich und in Bezug auf letzteres lag eine sehr grosse Unsicherheit in der Gewichtsbestimmung durch den grösseren oder geringeren Wassergehalt. Mit Klee angestellte Versuche zeigten, wie sehr dieser je nach der Art des Bodens, des Alters und meteorologischen Umständen während der Ernte variirt. Man kann dieses aus folgenden Angaben beurtheilen.

Es gaben:

1000 Kilogrm.	(1. Ernte am 17. Mai vor der Blüthezeit)		212 K.
„	„	(1. Ernte am 3. Juni in der Blüthezeit)	288 K.
„	„	(1. Ernte am 5. Juni auf anderem Boden)	305 K.
„	„	(2. Ernte am 28. Juli in der Blüthezeit)	290 K.
„	„	(2. Ernte im Monat August)	360 K.

Bedenkt man dabei ferner, dass der Klee seine Blätter und Blüthen verliert, die später nicht mehr gesammelt werden, so erstreckt sich dieser Verlust gerade auf die nahrhaftesten Theile der Pflanzen.

Um diese Uebelstände alle zu vermeiden und vergleichbare Resultate zu erhalten, habe ich die Versuche so angestellt, dass das verbrauchte Futter genau einer vergleichbaren Menge grünen

Futters entsprechen musste; da man aber dabei sehr grosse Massen verarbeiten muss, so habe ich die Beobachtungen auch nur mit einem einzigen Thiere anstellen können und dazu ein halbjähriges Kalb genommen.

Das Thier wurde nüchtern gewogen. Es erhielt eine Quantität Futter, welche ein wenig geringer war als diejenige, welche das Thier gewöhnlich verbrauchte, damit die Nahrung vollständig binnen 24 Stunden verzehrt werden sollte. Zu derselben Zeit, wo das grüne Futter in die Krippe gethan wurde, trocknete man eine gleiche Quantität desselben grünen Futters mit allen Vorsichtsmaassregeln, um nichts zu verlieren. Am zweiten Tage wurde auf dieselbe Weise verfahren und eine dem grünen Futter gleiche Quantität getrocknet, u. s. w. fort verfahren.

Das Thier wurde nun 10 Tage lang mit grünem Futter versehen. Am 11. Tage wurde es gewogen und darauf mit dem Heu gefüttert und nun die den an jedem Tage der Fütterungen mit grünem Futter gleichen Mengen desselben getrockneten Futters der Reihe nach verwandt, so dass also das Thier an jedem der 10 Tage dieselben Quantitäten Nahrung bekam als an den ersten 10 Tagen und keine Verschiedenheit weiter stattfinden konnte als in der vegetabilischen Flüssigkeit des Futters. Nach Beendigung der trockenen Fütterung wurde das Thier gewogen.

Erste Versuchsreihe von 20 Tagen:

Tage.	Verzehrter grüner Klee.
1)	32,5 Kilogrm.
2)	24,5 „
3)	20,0 „
4)	25,0 „
5)	24,0 „
6)	22,5 „
7)	20,0 „
8)	20,0 „
9)	22,5 „
10)	22,0 „
In 10 Tagen	236,0 „

Tage.	Verzehrter trockner Klee.
11)	7,25 Kilogrm.
12)	6,82 „
13)	7,40 „
14)	9,83 „
15)	7,91 „
16)	7,46 „
17)	5,53 „
18)	5,52 „
19)	6,39 „
20)	6,31 „
In 10 Tagen	72,42 „

Das Thier wog ursprünglich 270 Kilogrm., am 11. Tage wog es 267 Kilogrm., am 21. Tage 272 Kilogrm. im nüchternen Zustande.

Zweite Versuchsreihe.

In der Zwischenzeit der ersten Versuchsreihe und der zweiten wurde das Thier beliebig ernährt.

Tage.	Verzehrter grüner Klee.
1)	22,5 Kilogrm.
2)	25,0 „
3)	27,5 „
4)	26,0 „
5)	25,0 „
6)	25,0 „
7)	24,0 „
8)	30,0 „
9)	27,0 „
10)	25,0 „
	257,0 „

Tage.	Verzehrter trockner Klee.
11)	5,98 Kilogrm.
12)	5,89 „
13)	6,73 „
14)	6,48 „
15)	8,70 „

Tage.	Verzehrter trockner Klee.
16)	7,91 Kilogrm.
17)	7,12 „
18)	8,53 „
19)	8,69 „
20)	8,60 „
	74,63 „

Der Thier wog vor dieser Versuchsreihe 306 Kilogrm., am 11. Tage 301 Kilogrm. und am 21. Tage 308 Kilogrm.

Dritte Versuchsreihe.

Tage.	Verzehrtes Wiesengras.
1)	41,0 Kilogrm.
2)	41,0 „
3)	40,0 „
4)	40,0 „
5)	41,0 „
6)	42,0 „
7)	43,0 „
8)	41,5 „
9)	42,0 „
10)	42,5 „
In 10 Tagen	414,0 „

Tage.	Verzehrtes Heu.
11)	8,78 Kilogrm.
12)	6,89 „
13)	8,16 „
14)	7,89 „
15)	10,68 „
16)	9,13 „
17)	8,92 „
18)	8,07 „
19)	9,05 „
20)	10,13 „
In 10 Tagen	87,70 „

Das Thier wog zu Anfang der Versuche 329 Kilogrm., am 11. Tage 333 Kilogrm., am 21. Tage 343 Kilogrm. im nüchternen Zustande.

Erste Reihe.

Das Kalb wog zu Anfang	207	Kilogrm.
nach der grünen Fütterung	267	„
hatte dabei an Gewicht verloren	3	„
wog nach der trocknen Fütterung	272	„
hatte dabei an Gew. zugenommen	5	„

Zweite Reihe.

Das Thier wog zu Anfang	306	Kilogrm.
nach der grünen Fütterung	301	„
hatte dabei verloren	5	„
nach der trocknen Fütterung	308	„
hatte dabei zugenommen	7	„

Dritte Reihe.

Gewicht zu Anfang	329	Kilogrm.
nach der grünen Fütterung	333	„
hatte dabei zugenommen	4	„
nach der trocknen Fütterung	343,5	„
hatte dabei zugenommen	10,5	„

Bevor man hieraus einen Schluss zieht, ist noch zu berücksichtigen, dass die zufälligen Gewichtsveränderungen, die durch eine Reihenfolge von Versuchen, die täglich zu denselben Stunden angestellt wurden, beobachtet wurden, bis zu 6 Kilogrm. im Maximo stiegen. Eine Differenz von dieser Grösse im Gewicht des Thieres liegt also innerhalb der zufälligen Variationen.

Es hatte somit des Thier bei der grünen Fütterung um 5,7 Kilogrm. und bei der trocknen um 10,5 Kilogrm. zugenommen. Hieraus musste man schliessen, dass die Nahrung im trocknen Zustande mehr leistete als im grünen, indessen sind die Versuche, um diesen Schluss fest zu stellen, nicht zahlreich genug. So viel scheint indessen gewiss zu sein, dass trocknes Futter das Vieh nicht minder gut nährt als grünes.

LXII.
Untersuchung über den Leimzucker.

Von
G. J. Mulder.

Die schönen Versuche von Dessaignes *), wobei derselbe eine Zerlegung der Hippursäure in Benzoësäure und in Leimzukker ausgeführt hat, haben mich zum Leimzucker zurückgeführt, da es durch diese Untersuchungen wahrscheinlich wurde, dass die Zusammensetzung des Leimzuckers nicht $C_8 H_9 N_2 O_7$ **) sei, wie sie von Marchand, Boussingault und mir gefunden war, sondern $C_8 H_{10} N_2 O_8$ und im wasserfreien Zustande $C_8 H_8 N_2 O_6$. Ich habe diess wirklich so gefunden. Ich kann jetzt einige neue analytische Untersuchungen mittheilen und die älteren von mir, Marchand und Boussingault weiter dazu benutzen, um dieses Resultat daraus abzuleiten. In meinen, Marchand's und Boussingault's Versuchen ist wahrscheinlich Leucin unter die Substanz gemengt gewesen, wodurch der Kohlenstoff zu hoch ausgefallen war. Oefters aus schwachem Alkohol krystallisirter Leimzucker ***) gab, bei 120 Grad getrocknet, aus

0,563 Grm. Substanz 0,663 Grm $\dot{C}$ und 0,347 Grm. HO.

Früher war für den Stickstoff gefunden 19,20 und $CO_2 : N = 44 : 11$ im Volumen.

Diess giebt dann:

	Gef.	Aeq.	Ber.
C	32,11	8	32,00
H	6,85	10	6,67
N	18,73	2	18,67
O	42,31	8	42,66, Aeq. 1875.

---

*) D. Journ. Bd. XXVII, 244. S. 245, Z. 15. 17. 21. 23 ist für N_2 immer N zu setzen. D. Red.

**) Die Aequivalente sind nach der von uns angeführten Tabelle bezeichnet. D. Red.

***) Was Herr Mulder über die Reinheit des von ihm untersuchten Leimzuckers sagt, kann ich von dem meinigen nur gleichfalls gelten lassen, da mir zu meinen Verbrennungen eine Probe gedient hatte, welche ich der Güte des Hrn. Mulder selbst verdankte; es wird daher nicht überraschen, dass *wir* übereinstimmende Zahlen erhalten hatten. Md.

Hundert Theile Leimzucker hatten bei meinen früheren Versuchen durch Bleioxyd 12,5 Wasser verloren, daraus folgt das Aeq. = 1800.

Das Bleisalz des Leimzuckers ist schwer rein zu erhalten. Boussingault erhielt wenigstens 64,86—64,57—65,19—65,00 PbO p. C.; ich 64,93; der Wasserstoffgehalt fiel auch zu niedrig aus *). Aus der Bleioxydverbindung lässt sich keine andere Formel ableiten, als $C_8 H_7 N_2 O_5 + 2PbO$, und doch kann diese nicht die richtige sein, indem das Hydrat des Leimzuckers $C_8 H_{10} N_2 O_8$ ist. Das Bleisalz hat nämlich mir und Buys Ballot gegeben:

	Gef.			Aeq.	Ber.
C	„	13,41	13,57	8	13,53
H	2,06	2,19	2,13	8	2,25
N	„	„	„	2	7,88
O	„	„	„	6	13,52
PbO	64,93	„	„	2	62,83.

Es wurde deshalb ein Kupfersalz dargestellt durch lange dauernde Digestion von Leimzucker mit Kupferoxyd und Wasser und Verdampfung bis zur Krystallisation.

0,719 Grm. dieses Salzes, nahe bei hundert Grad getrocknet, verloren bei 140 Grad 0,024 Grm. Wasser. Von dieser Temperatur bis 160° verlor es nichts mehr. Dieses Salz wurde analysirt.

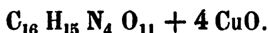
0,692 Grm. gaben 0,257 Grm. Cu O,
0,728 „ „ 0,609 „ CO_2, 0,235 Aq.

Das Aequivalent, aus dem Kupferoxyd abgeleitet, würde sein 1676. Die Formel $C_8 H_8 N_2 O_6$ giebt 1650.

	Gef.	Aeq.	Ber.
C	22,83	8	22,73
H	3,86	8	3,79
N	„	2	13,26
O	„	6	22,72
CuO	37,14	2	37,50.

*) D. Journ. Bd. XVI, 293. *Scheikundige Onderzoekingen. Gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool*, Bd. 1, S. 17.

Boussingault berechnet hierfür:



$$C_{16}\,H_{15}\,N_4\,O_{11} + 4\,CuO.$$

Inzwischen ist bei dieser Formel über $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser durch die Analyse nicht mehr zu entscheiden.

Es kommt deshalb auf die Analyse des Leimzuckers selbst an und auf den Basengehalt der Salze, die er bildet. Der Gehalt an C, H, N in den Salzen kommt jedenfalls der Formel $C_8\,H_7\,N_2\,O_5$ eben so nahe als $C_8\,H_8\,N_2\,O_6$.

Was nun die Leimzuckersalpetersäure und ihre Salze betrifft, so dürfte es nach dem früher Mitgetheilten nicht nöthig sein, fernere Untersuchungen zu unternehmen.

$C_8\,H_8\,N_2\,O_6 + 2N\,O_5$ ist die Zusammensetzung der wasserfreien Säure in den Salzen mit überschüssiger Basis. Aeq. 1650 + 1350 = 3000. Es verloren 0,330 Säure unter der Einwirkung von überschüssigem Bleioxyde bei 120° 12 Mgrm., bei 150° 10 Mgrm., bei 170° 21 Mgrm. oder 1 Aeq. + 1 Aeq. + 2 Aeq. = 4 Aeq. Wasser. 43 Mgrm. Wasser geben das Atomgewicht 3003. Deshalb berechne ich die Formel für den Leimzucker $C_8\,H_8\,N_2\,O_6$ und nicht $C_4\,H_4\,N\,O_3$.

Ein Bleioxydsalz, bei 130° getrocknet, gab 45,92 p. C. Bleioxyd, woraus für das Aeq. der Säure in diesem Salze 3284 folgt. Diess ist $C_8\,H_8\,N_2\,O_6 + 2\,N\,O_5 + 2$ Aq = 3225 *). Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes war $C_8\,H_8\,N_2\,O_6 + 2\,NO_5 + 2PbO + 2$ Aq.

Ein Kupferoxydsalz hatte 3 Aeq. Basis auf 1 Aeq. Säure gegeben **), war also $C_8\,H_8\,N_2\,O_6 + 2\,NO_5 + 3CuO +$ Aq, weshalb ich wiederum die Formel des Leimzuckers nicht durch $C_4\,H_4\,NO_3$ ausdrücke.

Ein ähnliches Barytsalz war $C_8\,H_8\,N_2\,O_6 + 2NO_5 + 3\,Ba\,O$.

Die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten freien Säure war gefunden ***):

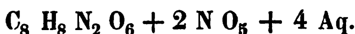
---

*) *Scheik. Onderz. I, S. 30.*

**) Ebend. S. 27.

***) D. Journ. Bd. XVI, S. 294.

	Gef.	Aeq.	Ber.
C	18,13	8	17,40
H	4,31	12	4,29
N	„	4	20,30
O	„	20	58,01.



$$C_8\ H_8\ N_2\ O_6 + 2\ N\ O_5 + 4\ Aq.$$

Aus meinen früheren Versuchen, in Verbindung mit der hier eben mitgetheilten, wiederholten Analyse von dem freien Leimzucker, womit auch die meisten von Boussingault's Versuchen übereinstimmen, können folgende Formeln abgeleitet werden:

Leimzucker	$C_8\ H_8\ N_2\ O_6 + 2HO$
Leimzucker in den Salzen	$C_8\ H_8\ N_2\ O_6 + 2MO$
Leimzuckersalpetersäure	$C_8\ H_8\ N_2\ O_6 + 2NO_5 + 4HO$
— in den Salzen	$C_8\ H_8\ N_2\ O_6 + 2NO_5 + \begin{cases} 3MO \\ HO \end{cases}$
	„ „ „ $+ \begin{cases} 2MO \\ 2HO \end{cases}$
	„ „ „ $+ \begin{cases} MO \\ 3HO. \end{cases}$

Utrecht, den 16. Juli 1846.

LXIII.

Ueber die Anilide.

Von

Gerhardt.

(*Journal de Pharm. et de Chimie, III. Série*, 1846.)

(Auszug.)

(Erster Theil.)

Anilide nennt Gerhardt eine Reihe von Verbindungen, welche auf eine ähnliche Weise als die Amide aus Ammoniaksalzen, durch Zersetzung der Salze des Anilins durch höhere Temperatur oder durch Chlor, entstehen. Es sind gleich jenen stickstoffhaltige Körper, welche aber unter Einwirkung von Säuren und Alkalien nicht Ammoniak, sondern Anilin regeneriren.

Das neutrale oxalsaure Anilin, nach Hoffmann durch Vermischen des Anilins mit in Weingeist gelöster Oxalsäure dargestellt, hat die Formel 2 ($C_6 H_{14} N_2$) $C_2 H_2 O_4$. Wenn man dieses Salz im Sandbade bis auf einige Grade über 100 erhitzt, so schmilzt es, geräth in's Kochen und entwickelt Wasser, Kohlensäure und Anilin; erst die letzten Producte, welche bei 160—180° gebildet werden, enthalten ein wenig Kohlenoxydgas. Man braucht nicht stärker zu erhitzen; es hinterbleibt, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, ein vollkommen klarer flüssiger Rückstand, welcher je nach der Reinheit des angewendeten Salzes mehr oder weniger roth gefärbt ist. Lässt man diesen Rückstand erkalten, so erstarrt derselbe zu einer butterartigen, mit Krystallen beladenen Masse; diese sind Oxanilid und Formanilid, welche in Folgendem beschrieben werden sollen.

Oxanilid.

Wenn man den Rückstand, den man nach vollendeter Einwirkung der Hitze auf oxalsaures Anilin erhält, mit kaltem Weingeist auszieht, so bleibt dieser Körper in weissen, borsäureähnlichen, perlmutterglänzenden Schuppen zurück.

Dieser Körper schmilzt bei 245° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; bei 320° siedet er und destillirt grösstentheils unverändert über, er sublimirt indessen schon bei niederer Temperatur in stechenden Dämpfen und setzt sich in schönen schillernden Flittern ab. Folgendes sind die Analysen, welche mit Substanz von verschiedener Darstellung angestellt wurden.

I. 0,411 destillirtes und mit kaltem Weingeist gewaschenes Oxanilid gaben nach dem Trocknen im Wasserbade 1,046 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

II. 0,455 Oxanilid anderer Bereitung, in Schuppen krystallisirt und nicht destillirt, gaben 1,158 Kohlensäure und 0,212 Wasser.

III. 0,3525 Oxanilid einer dritten Darstellung, nicht destillirt, gaben 0,905 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

IV. 0,352 Oxanilid gaben 37 Cubikcentim. Stickstoff bei 16° und 758 Mm.

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,4	69,5	70,0	„	70,0
Wasserstoff	5,1	5,2	5,1	„	5,0
Stickstoff	„	„	„	12,4	11,7
Sauerstoff	„	„	„	„	23,3
					100,0.

Das berechnete Resultat ist aus der Formel $C_{14} H_{12} H_2 O_2$ abgeleitet; diese ist aber: $(C_2 H_2 O_4, 2 C_6 H_7 N) - 2 H_2O$. Es ist mithin das Oxanilid eine Oxalsäure, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Wasserstoff eliminirt und durch das Residuum $2(C_6 H_7 N - H_2) = An$ ersetzt wurden. Darnach ist die Formel des Oxanilids: $C_2 H_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ An_2. \end{array} \right.$

Dieser Körper ist in Wasser, selbst in kochendem, unlöslich. Weingeist löst selbst in der Siedehitze nur sehr wenig davon und setzt diese Quantität beim Erkalten wieder ab. In Aether ist er unlöslich.

Kali in wässriger Lösung greift das Oxanilid nicht an, concentrirte Kalilauge dagegen entwickelt daraus Anilin. Der Rückstand giebt nachher beim Sättigen mit Salzsäure und nach dem Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Diese Reaction tritt stets und sicher ein, wenn man schmelzendes Kali anwendet. Das Anilin entwickelt sich dann in Gestalt eines farblosen Oels, welches mit Chromsäure oder Chlorkalk die charakteristischen Reactionen giebt. Natronkalk bewirkt dasselbe, man kann daher den Stickstoff hierin nicht nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmen.

Beim Erhitzen mit kaustischem Baryt wird das Oxanilid heftig angegriffen, es entwickelt sich Anilin und der Rückstand verkohlt; oft erhitzt sich das Gemenge bis zum Entzünden.

Mit Salpetersäure entwickelt es beim Erhitzen rothe Dämpfe, wird aber in der Kälte nicht davon angegriffen.

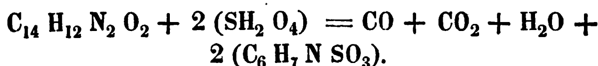
Das Brom greift das Oxanilid lebhaft und unter Entwickelung von Bromwasserstoff an; das Product liefert nach dem Auswaschen mit Aether eine Lösung, woraus sich beim Abdampfen Krystalle absetzen.

Chromsäure wirkt auf das Oxanilid weder in der Kälte, noch

in der Wärme; man kann sie in ihrer Lösung über jenen Körper abdampfen, ohne dass er angegriffen wird.

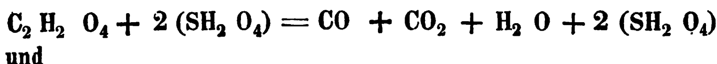
Verdünnte Schwefelsäure greift das Oxanilid selbst beim Kochen nicht weiter an, concentrirte dagegen löst es bei gelindem Erwärmen auf und lässt es bei Zusatz von Wasser wieder fallen. Erhitzt man aber stärker, so entsteht ein Aufbrausen, und das Gas, welches sich entwickelt, besteht aus gleichen Volumtheilen Kohlenoxydgas und Kohlensäure.

Es wurde Oxanilid mit so viel Schwefelsäure gemengt, dass ein dicker Brei daraus entstand, und nur so lange erhitzt, als sich noch ein Gas entwickelte. Der Rückstand war nur wenig braun; beim Zusatz von Wasser fiel eine weisse krystallisirbare Substanz nieder, welche weiter unten unter dem Namen *Sulphanilsäure* beschrieben werden soll. Diese Verbindung ist $C_6 H_7 N SO_3$ und man sieht daraus leicht die Wirkung der Schwefelsäure ein, denn es ist 1 Aeq. Oxanilid + 2 Aeq. Schwefelsäure = 1 Aeq. Kohlenoxyd, 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser + Sulphanilsäure:



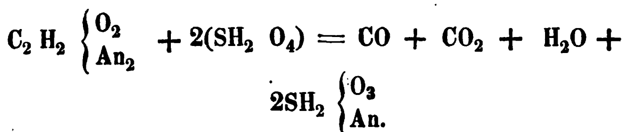
$$C_{14} H_{12} N_2 O_2 + 2 (SH_2 O_4) = CO + CO_2 + H_2O + 2 (C_6 H_7 N SO_3).$$

Die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf das Oxanilid ist daher eben so als die auf Oxalsäure und oxalsaure Salze überhaupt, denn stellt man die Reactionen nach den Formeln der Residua dar, so hat man:



$$C_2 H_2 O_4 + 2 (SH_2 O_4) = CO + CO_2 + H_2 O + 2 (SH_2 O_4)$$

und



$$C_2 H_2 \begin{cases} O_2 \\ An_2 \end{cases} + 2(SH_2 O_4) = CO + CO_2 + H_2O + 2SH_2 \begin{cases} O_3 \\ An. \end{cases}$$

Diese Formeln der Residua sollen nur die Relationen unter den Körpern leichter verstehen lassen und die Symmetrie in den Reactionen zusammenfassen.

Wenn die Anilide, wie Gerhardt annimmt, den Aethern und den Amiden correspondiren, so müssen sie denselben Sättigungsgesetzen folgen, die derselbe vor einiger Zeit (*Compt. rend.* 1845, *p.* 161) entwickelt hat und durch den Ausdruck $B = (b + b') - 1$ dargestellt hat, worin B die Basicität (das Ver-

mögen, Wasserstoff gegen ein Metall auszutauschen) des gepaarten Körpers, *b* und *b'* diejenigen der zu paarenden Verbindungen, die Zahlen: 0, 1, 2, . . . die Basicität eines indifferenten Stoffes, einer einbasischen Säure und einer zweibasischen Säure der Reihe nach darstellen. Diese Formel heisst in Worten: die Basicität eines gepaarten Körpers ist um eine Einheit geringer als die Summe derjenigen der zu paarenden Körper. Das Oxanilid aber entsteht aus einer zweibasischen Säure $C_2 H_2 O_4$, indem es sich mit 1 Aeq. Anilin $C_6 H_7 N$, dessen Basicität $= 0$ ist, verbindet und giebt:



$$C_6 H_7 N + C_2 H^2 O_4 - H_2 O = C_8 H_7 NO_3.$$

Jenem Gesetze nach müsste der Körper $C_8 H_7 NO_3$, welcher Oxanilinsäure sein würde, einbasisch sein, und, indem sich diese mit noch einem Aeq. Anilin verbindet:



$$C_8 H_7 NO_3 + C_6 H_7 N - H_2 O = C_{14} H_{12} N_2 O_2,$$

müsste nach demselben Gesetze der Körper $C_{14} H_{12} N_2 O_2$ neutral sein, dieses ist aber in der That das Oxanilid.

Dasselbe kann man auf die übrigen, weiter unten folgenden Anilide anwenden.

Formanilid.

Es ist oben bei der Darstellung des Oxanilids angegeben, dass dieser Körper in der Weingeistlösung, welche jenes hinterlässt, enthalten ist. Man kocht eine Zeit lang, bis der grössere Theil des Lösungsmittels verdunstet ist, setzt nachher Wasser hinzu und erhält die Flüssigkeit im Sieden. Auf diese Weise entfernt man eine kleine Quantität der rothen oder braunen Materie, die sich durch Veränderung des Anilins an der Luft gebildet hat, indem sie unlöslich wird, und die Lösung enthält nun reines Formanilid. Dampft man nun noch weiter ein, so scheidet sich das Formanilid in öligen, farblosen Tropfen aus, die sich auf dem Boden des Gefässes sammeln; es ist indessen besser, die Ausscheidung durch freiwilliges Verdunsten zu bewerkstelligen. Dieser Körper bleibt auch nach dem Erkalten noch flüssig.

Nach und nach erhält man hieraus das Formanilid in rechtwinkligen, sehr abgeplatteten, gewöhnlich sehr verlängerten und verfilzten Prismen; sie erreichten mehrere Male die Länge

von mehr als drei Centimetern und waren vollkommen begrenzt. Sie waren dem Harnstoff äusserst ähnlich.

Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, namentlich in der Wärme, noch mehr aber in Weingeist; die wässrige Lösung hat einen sehr bittern Geschmack und keine Reaction auf Lakmus. Im trocknen Zustande schmilzt es bei 46°, die geschmolzene Masse kann dann weit unter diese Temperatur abgekühlt werden, bevor sie erstarrt; sobald man sie aber mit einem Stabe umrührt, so erstarrt sie auf einmal. In Wasser schmilzt das Formanilid noch leichter und bleibt dann mehrere Tage lang flüssig. Schon im Wasserbade giebt es Dämpfe von sich. Die weingeistige Lösung des Formanilids krystallisirt nur schwierig, die in Aether liefert bei freiwilligem Verdunsten Krystalle.

Die Verbrennung dieses Körpers gab folgende Resultate:

I. 0,352 Grm. geschmolzenes Formanilid gaben 0,892 Kohlensäure und 0,193 Wasser.

II. 0,3425 Grm. anderer Darstellung gaben 0,872 Kohlensäure und 0,193 Wasser.

Diese Analysen geben:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,1	69,2	69,4
Wasserstoff	6,0	6,2	5,8.

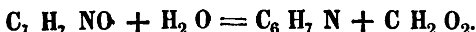
Das berechnete Resultat ist aus der Formel $C_7\ H_7\ NO$ abgeleitet. Es ist das Formanilid daher mit dem Benzanilid isomer. Die folgenden Reactionen bestätigen diese Formel.

In der Kälte wirken verdünnte Säuren und Alkalien nicht auf das Formanilid ein, indessen geschieht dieses doch allmählig nach längerer Zeit und schneller durch Kochen. So z. B. färbt Chromsäure in verdünnter Lösung diesen Körper nicht; hat man ihn aber zuvor einige Minuten mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man durch Chromsäure sogleich die charakteristischen Reactionen des Anilins.

In der Kälte verändert Kali in verdünnter Lösung diesen Körper nicht, aber nach dem Kochen von einigen Secunden wird Anilin frei. Eben so wenig wirkt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte darauf ein. Auf dieselbe Weise entwickelt verdünnte Schwefelsäure beim Kochen daraus Ameisensäure, die man durch

den Geruch und ihre Reaction auf salpetersaures Silberoxyd erkennt.

Demnach regenerirt also das Formanilid Ameisensäure und Anilin:



$$C_7\,H_7\,NO + H_2\,O = C_6\,H_7\,N + C\,H_2\,O_2.$$

Folgende Reaction bestätigt die Formel, welche dem Formanilid beigelegt wurde, ebenfalls. Wenn man, statt es mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, concentrirte Säure anwendet, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas ohne Schwärzung der Masse, und es enthält der Rückstand denselben Körper, welcher das Oxanilid unter denselben Umständen liefert und der weiter unten als Sulphanilinsäure beschrieben werden soll.

Diese ist: $C_6\,H_7\,N\,SO_3$, und die Metamorphose des Formanilids durch Schwefelsäure:



$$C_7\,H_7\,NO + S\,H_2\,O_4 = CO + H_2\,O + C_6\,H_7\,N\,SO_3.$$

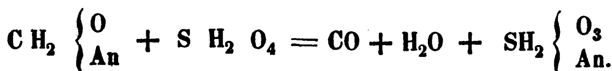
Es ist bekannt, dass die Ameisensäure so wie ihre Salze Kohlenoxyd entwickeln, wenn sie mit conc. Schwefelsäure behandelt werden. Drückt man die Metamorphose des Formanilids durch die Ausdrücke der Residua aus, so wie es oben geschah, so hat man:

Für Ameisensäure:



$$C\,H_2\,O_2 + S\,H_2\,O_4 = CO + 2\,H_2\,O + SH_2O_4.$$

Für das Formanilid:



$$C\,H_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ An \end{matrix} \right. + S\,H_2\,O_4 = CO + H_2O + SH_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ An. \end{matrix} \right.$$

Bildung des Oxanilids und des Formanilids.

Die Entstehung des Formanilids neben dem Oxanilid ist weiter nicht auffallend, da die Oxalsäure schon an und für sich Ameisensäure bildet, wenn man sie trocken destillirt. Es ist weiter oben schon bemerkt, dass sich ausser diesen beiden Körpern noch

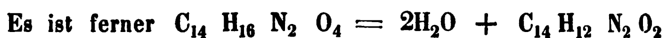
Wasser, Anilin und gegen das Ende der Operation noch Kohlenoxyd bilden.

Das neutrale oxalsaure Anilin ist:



$$C_2\,H_2\,O_4\,2(C_6\,H_7\,N) = C_{14}\,H_{16}\,N_2\,O_4.$$

Oxanilid.



Es ist ferner $C_{14}\,H_{16}\,N_2\,O_4 = 2H_2O + C_{14}\,H_{12}\,N_2\,O_2$

Anil.



$$= H_2\,O + CO_2 + C_6\,H_7\,N + C_7\,H_7\,NO.$$

Formanilid. Anilin.

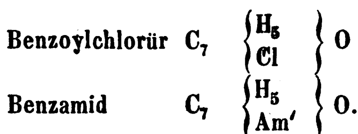


$$C_7\,H_7\,NO = CO + C_6\,H_7\,N.$$

Benzanilid.

Wenn Ammoniak auf chlorhaltige organische Körper einwirkt, so bildet sich auf Kosten seines Wasserstoffes Salzsäure und diese wird durch einen andern Theil Ammoniak gebunden, und es bleiben beiderseitige Residua mit einander in Verbindung. (NH_3-H) ersetzt dann Cl.

Bezeichnet man dieses Residuum mit Am′, so erhält man z. B. bei dem Benzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzoyl:



$$\text{Benzoylchlorür}\quad C_7 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix} \right\} O$$

$$\text{Benzamid}\quad C_7 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Am' \end{matrix} \right\} O.$$

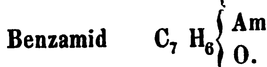
Es ist aber Am′ ein Aeq. für Am H, und da Am selbst ein Aeq. O vertritt, so kann das Benzamid auch auf folgende Weise geschrieben werden:



$$\text{Benzoësäure}\quad C_7\,H_6\,O_2$$



$$\text{Benzoëäther}\quad C_7\,H_6 \left\{ \begin{matrix} E \\ O \end{matrix} \right.$$



$$\text{Benzamid}\quad C_7\,H_6 \left\{ \begin{matrix} Am \\ O. \end{matrix} \right.$$

Es ist bekannt, dass man nach Deville das Benzamid nicht allein mit Ammoniak und Benzoylchorür, sondern auch mit Benzoëäther und Ammoniak erhalten kann.

Das Bezanilid wurde nun auf eine entsprechende Weise durch Behandlung des Benzoylchlorürs mit Anilin dargestellt. Das dazu angewandte Benzoylchlorür war aus rectificirtem Bittermandelöl dargestellt und durch mehrtägiges Stehenlassen über Kreide und Chlorcalcium gereinigt und dann destillirt.

Wenn man Benzoylchlorür tropfenweise auf Anilin fallen lässt, so erhitzt sich die Masse, nimmt dann eine rothe Farbe an und erstarrt krystallinisch. Man wäscht sie zuerst mit kochendem Wasser, welches salzsaures Anilin auszieht, dann mit einem schwach alkalisch gemachten Wasser, um etwa beigemengte Benzoësäure zu entfernen, und lässt endlich die Krystalle wiederholt aus Weingeist krystallisiren. Die erhaltene Substanz behält eine gelbe oder hellbraune Farbe und man muss, um diese zu entfernen, die Substanz der trocknen Destillation unterwerfen. Man darf die Destillation aber nicht zu lange fortsetzen, weil man sonst ein öliges Product erhält, welches das Benzanilid verunreinigt.

Man erhält das Benzanilid aus der Lösung in Weingeist in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser unlöslich sind.

0,225 Grm. Benzanilid gaben 0,650 Kohlensäure und 0,121 Wasser, oder:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,7	79,2
Wasserstoff	5,9	5,6.

Die berechneten Resultate sind aus der Formel: $C_{13}\ H_{11}\ NO$ abgeleitet, und man hat: $C_7\ H_5\ Cl\ O + C_6\ H_7\ N = H\ Cl + C_{13}\ H_{11}\ NO$.

Die eliminirte Salzsäure tritt mit einer andern Portion Anilin in Verbindung und man kann durch Reagentien die Gegenwart dieses Alkaloïdes leicht nachweisen; man erhält, wenn man die Waschwässer von dem rohen Producte mit unterchlorigsauren Salzen prüft, eine violette Färbung und durch Chromsäure einen schwarzblauen Niederschlag.

Säuren und Alkalien greifen das Benzanilid selbst im Ko-

chen nicht an, schmelzendes Kali aber entwickelt daraus Anilin und verwandelt sich in benzoësaures Kali:



$$C_{13} H_{11} NO + K H O = C_6 H_7 N + C_7 H_5 K O_2.$$

Die Bildungsweise und die Reactionen des Benzanilids sind daher ganz denen des Amides und des Aethers derselben Reihe vergleichbar; das Residuum der Elemente des Anilins ($C_6 H_7 N$ —H) vertritt im Benzanilid dieselbe Stelle als ($C_2 H_6$ O—H) oder ($N H_3$—H) in dem Benzoëäther oder dem Benzamid, die man durch Behandlung des Chlorbenzoyls mit Weingeist oder mit Ammoniak erhält.

(Schluss folgt.)

LXIV.

Neue Methode, das Blei auf nassem Wege zu bestimmen.

Von

Flores Domente.

(*Comptes rendus XXII*, 835.)

Nach mehreren Versuchen, das Blei auf nassem Wege zu bestimmen, bin ich bei dem Verfahren stehen geblieben, welches mit dem von Pelouze für das Kupfer benutzten *) analog ist. Das Blei wird in einer Säure gelöst, die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Kali behandelt und durch eine gemessene Schwefelnatriumlösung gefällt.

Darstellung der Schwefelnatrium-Probeflüssigkeit.

Pelouze stellt seine cuprometrische Flüssigkeit so dar, dass er so viel Schwefelnatrium in Wasser löst, dass ungefähr 30 Cb. C. davon 1 Gramm Metall fällen. Ich benutzte eine verdünntere Lösung. Da das Aequivalent des Kupfers zu dem des Bleies sich wie 1 : 3,2 verhält, so bedarf man, um die Metalle zu fällen, des Schwefelnatriums für beide im umgekehrten Ver-

*) D. Journ. Bd. XXXVII, S. 449.

hältnisse. Zu jedem Volumen Flüssigkeit, das Pelouze anwendet, füge ich daher 3 Vol. Wasser hinzu.

Um die Stärke der Probeflüssigkeit zu messen, löse ich 1 Grm. reines Blei auf, indem ich es mit 7—8 Grm. käuflicher Salpetersäure in einen Kolben von 150—200 Cb. C. bringe. Der Kolben wird gelinde erhitzt, etwas Wasser hinzugefügt und, wenn das Metall völlig aufgelöst ist, die Lösung mit *reiner*, über Kalkhydrat aufbewahrter Kalilauge vermischt; diese scheidet das Bleioxyd aus und löst es wieder. Die Flüssigkeit wird nahe dem Kochpunct erhalten und nach und nach mit dem Schwefelnatrium vermischt, welches in einer Burette enthalten ist. Von Zeit zu Zeit wird die Flüssigkeit aufgekocht, um das schwarze Schwefelblei besser absetzen zu können. Man bemerkt in der klaren Flüssigkeit sehr gut, wenn der hinzugefügte Tropfen keine Fällung mehr hervorbringt. An der Burette wird der Stand der Flüssigkeit abgelesen; sind 40 Cb. C. verbraucht worden, so zeigen diese bei der Analyse stets 1 Grm. Blei an.

Anwendung des Verfahrens.

Selten findet man das Blei ganz rein; Zinn, Antimon, Arsenik, Eisen, Kupfer begleiten es gewöhnlich.

Zinn, Antimon und Arsenik hindern auf keine Weise das Verfahren. Zinn und Antimon werden bei Ueberschuss von Kali nicht durch Schwefelnatrium gefällt; man könnte die unlöslichen Oxyde des Zinns und Antimons und die arsenige Säure, welche völlig bei der Zinnsäure zurückbleibt, durch Filtration trennen; diese Vorsicht ist jedoch ganz unnöthig. Eisen, Nickel und Kobalt kommen nicht gewöhnlich mit dem Blei verbunden vor, doch habe ich mich überzeugt, dass ihre Gegenwart nicht schadet.

Dasselbe gilt vom Zink. Es fällt dasselbe nach dem Blei. Man könnte sagen, die Gegenwart des Zinks mache die Probe genauer, da es leichter ist, den Anfang der weissen Fällung zu beobachten, als den Nichteintritt der Fällung. Ist Kupfer mit dem Blei vereinigt, so kann die Probe dennoch angewendet werden, nur ist sie etwas complicirter.

Zuerst bestimme ich nach Pelouze's Methode das Kupfer, sodann mache ich den Versuch mit einem Gemenge von der ge-

fundenen Kupfermenge und 1 Grm. Blei. Dieser Versuch zeigt, wie viel von den Theilen der plombimetrischen Flüssigkeit bei der Analyse der Legirung abzuziehen sei. Diese Zahl ist die Differenz zwischen den Zahlen des Versuchs mit 1 Grm. reinen Blei und des Versuchs mit 1 Grm. Blei und dem hinzugefügten Kupfer. Darauf wird die Legirung auf gewöhnlichem Wege analysirt.

Wenn z. B. die Legirung nach der Analyse 10 % Kupfer enthielt, so vereinigt man 1 Grm. Blei *) und ein Decigramm Kupfer. Mit einem Grm. der Legirung macht man jetzt den Versuch; man erfährt, wie viel von der Probeflüssigkeit 1 Decigrm. Kupfer erfordert; diese Zahl wird von der abgezogen, welche man durch die ursprüngliche Legirung erhält, die Differenz giebt die für das Blei verwendete Probeflüssigkeit **).

Wenn die Menge des Kupfers den zehnten Theil der Legirung erreicht, so ist der Versuch genau. Kennt man die Menge des Kupfers, so ist es leicht, so viel von reinem Metall hinzuzufügen, dass diese Menge erreicht wird. Diese Quartirung complicirt das Verfahren durchaus nicht.

Wismuth kann auf diesem Wege nicht vom Blei getrennt werden.

Die Prüfungen der Bleiglätte, des Bleiweisses und Bleizuckers werden auf dieselbe Weise wie die des Bleies angestellt.

---

*) Muss doch wohl 0,9 Grm. Blei heissen! D. Red.

**) Einfacher und sicherer ist es jedenfalls, zuerst die Menge des Kupfers durch Pelouze's Methode zu bestimmen, sodann die Stärke der Probeflüssigkeit gegen eine abgewogene Menge von Kupfer zu prüfen und diese dann sogleich bei der Prüfung des Bleies in Rechnung zu bringen. D. Red.

LXV.

Ueber die Zersetzung der neutralen Kali- und Natronsalze durch die gleichzeitige Einwirkung des Eisens oder des Gusseisens, des Wassers und der Luft.

Von

Becquerel.

(*Compt. rend.* *Tom. XXII, p.* 1065.)

Das Kali oder das Natron aus ihren Salzen auszuscheiden durch alleinige Anwendung des Eisens oder des Gusseisens, des Wassers und der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, ist eine Aufgabe, welche im ersten Augenblick viele Schwierigkeiten darbietet; aber für den, welcher die ganze Kraft der chemischen Wirkung der Elektricität kennt, sind diese Schwierigkeiten nicht von langer Dauer.

Scheele hatte schon die Beobachtung gemacht, dass das Eisen das Kochsalz zersetzte; er drückt sich in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand folgendermaassen aus: „Ich fand in einem Keller ein Gefäss von Holz mit eisernen Reifen, in dem sich Eingesalzenes befand. Die Bänder waren mit einem Salz bedeckt, das völlig dem Mineral-Alkali glich; diess schien mir höchst sonderbar, da ich wohl wusste, dass das Eisen durch die Salzsäure weniger angegriffen würde als das Mineral-Alkali, und ich daher nicht glauben konnte, dass das Salz, welches in dem hölzernen Fass enthalten war, von dem Eisen hätte zersetzt werden können. Um mich hierüber zu belehren, tauchte ich eine reine Eisenplatte in eine gesättigte Kochsalzlösung und hing sie in einem feuchten Keller auf. Nach 14 Tagen war die Eisenplatte gleichfalls mit Mineral-Alkali bedeckt."

Ich gehe nun zu den Versuchen über, die ich zu dem oben erwähnten Zwecke angestellt habe. Wenn ein Stück Eisen oder Gusseisen zum Theil in eine Lösung von schwefelsaurem Natron oder Chlornatrium getaucht wird, so stellen sich Ueberführungswirkungen ein (*effets de transport*), deren Ursachen wir aufdecken wollen. Man weiss, dass die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft, des Wassers

und des schwefelsauren Natrons auf ein Stück Eisen, welches ganz in der Auflösung sich befindet, hinreicht, um das Sulphat zu zerlegen; es bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul, das sich sogleich durch das freigewordene Natron zersetzt und sich als Eisenoxydul, nach und nach in Oxydhydrat übergehend, niederschlägt. Das Verhalten ändert sich, wenn das Eisen nur theilweise eingetaucht ist. Es bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul, welches aufgelöst bleibt, während das Natron aus der Lösung entweicht, um sich auf dem nicht eingetauchten Theil des Metalles anzusetzen, wo es sich sofort mit der Kohlensäure der Atmosphäre verbindet; es bilden sich ganz nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit seidenglänzende Krystallhäufchen von kohlensaurem Natron. Nach wenigen Tagen kann man leicht grosse Mengen davon sammeln. Die Reaction findet nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit statt, dort, wo das Metall sich am leichtesten oxydirt. Die Menge des Natroncarbonats, welches sich in einer bestimmten Zeit bildet, ist dieselbe, gleichviel ob das eingesenkte Metallstück 1 Decimeter oder 1 Centimeter tief eintaucht.

Man kann nun die Frage aufwerfen, woher es komme, dass das Natron hierbei aus der Flüssigkeit entweicht, um sich mit der Kohlensäure der Luft zu verbinden, da es so kräftig auf das eben gebildete schwefelsaure Eisenoxydul einwirken kann? Stützt man sich allein auf die Gesetze der Verwandtschaft, so sieht man nicht ein, weshalb das Natron allein der Verwandtschaft zur Kohlensäure folgen solle, da ein anderer Körper zugegen ist, der im entgegengesetzten Sinne auf dasselbe einwirkt, während diese Wirkungen sich leicht erklären, wenn man eine Ueberführungserscheinung annimmt, der analog, welche stattfindet unter dem Einfluss der elektrischen Kräfte; es genügt hierzu, den eingetauchten und nicht eingetauchten Theil des Metalles als den positiven und negativen Pol einer volta'schen Säule zu betrachten; nichts ist einfacher, als die Annahme einer solchen Säule zu rechtfertigen. Der eingetauchte Theil wird durch die Lösung angegriffen; der nicht angegriffene befindet sich ausserhalb der Lösung; er ist bedeckt mit einer hygrometrischen Wasserschicht, welche dazu dient, die elektro-chemische Verbindung herzustellen, so dass man dieselben Effecte hat, wie wenn man eine Metallplatte in zwei übereinander gelagerte Flüssigkeiten bringt, deren eine das Metall angreift, die andere nicht. Die Erscheinung ist rein elektro-chemischer Natur.

Der Versuch wurde nun in ziemlich grossem Maassstabe angestellt, um zu sehen, in wieweit es möglich wäre, dieses Verfahren in der Industrie anzuwenden, um Natron zu gewinnen, theils durch Zersetzung des Kochsalzes, theils durch die des Glaubersalzes.

Ich liess hierzu sechs hohle offene Gusseisen-Cylinder anfertigen, von 33 Centim. Durchmesser, 23 Centim. Höhe und 3 Centim. Dicke.

Diese wurden in hölzerne Gefässe gestellt, die eine Lösung von Natronsulphat von 1,107 spec. Gewicht (14° B.) enthielten. Die Cylinder reichten 2 Centim. über die Flüssigkeit hinaus.

Um das kohlensaure Natron zu sammeln, wurde auf den oberen Theil der Cylinder eine in der Mitte ausgeschnittene Kupferplatte gebracht, deren Ränder auf die innern und äussern Seiten der Cylinder niedergepresst waren und die Flüssigkeit eben nur berührten; so war eine volta'sche Säule von Kupfer, Gusseisen und schwefelsaurem Natron hergestellt. Das Kupfer war nur angewendet, um das kohlensaure Natron im Maasse, als es sich bildete, zu sammeln, ohne dass es durch den Rost gefärbt wurde. Nach 24 Stunden bemerkte man die Bildung der Krystalle des Natroncarbonats auf dem Kupfer, dessen ganze ringförmige Oberfläche sich damit bedeckte. Nach 14 Tagen konnte man von jedem Cylinder 50 Grm. sehr reines, weisses, schwefelsäurefreies Natroncarbonat sammeln. Die Wirkung war dieselbe, als man nur das Gusseisen für sich anwendete.

Anstatt der ringförmig ausgeschnittenen Kupferplatte habe ich eine volle Platte angewendet, welche sich gleichfalls bald mit Natroncarbonat bedeckte.

Obwohl dieses höchst einfache Verfahren nicht der Gegenstand einer Gewinnung im Grossen sein kann, wegen zu grossen Aufwandes von Gusseisen, die es erfordern würde, so kann man es doch mit Erfolg, und fast ohne Kosten, an der Küste des Meeres anwenden, zum persönlichen Bedürfniss oder doch zu kleinen Gewinnungen, da man nur altes Gusseisen, Gefässe und ein Schutzdach haben muss. Ich füge noch hinzu, dass man diess Verfahren an solchen Orten anwenden könnte, wo es an Brennmaterial fehlt und wo es unmöglich ist, sich durch Holzverbrennung Alkali zu verschaffen. Noch ein Beweggrund hat mich bei meinen

Untersuchungen geleitet: Da durch den unaufhörlichen Fortschritt der Civilisation von Tage zu Tage unsere Quellen an Brennmaterial vermindert werden, so müssen wir darauf bedacht sein, wie ich schon früher angeführt habe, als ich die elektro-chemische Behandlung der Silbererze, des Kupfers und des Bleies darstellte, Mittel zu suchen, einstmals eine Menge unentbehrlicher Lebensbedürfnisse ohne die Anwendung der Wärme herzustellen.

Die in dieser Notiz beschriebenen Wirkungen sind auch nicht ohne Bedeutung für die Erklärung verschiedener natürlicher Erscheinungen, denn sie zeigen, wie es möglich ist, dass man mit einer einzigen festen Substanz, einem Leiter der Elektricität und einer darauf einwirkenden Flüssigkeit, in welche dieser zum Theil eintaucht, Ueberführungswirkungen erhalte, analog denen, welche unter dem volta'schen Einfluss entstehen. Wenn die Substanz selbst kein Leiter ist, so genügt es, um zu demselben Zweck zu gelangen, dass die Oberfläche mit kohligen Stoffen in Verbindung stehe, oder mit andern, welche die Fähigkeit haben, zu leiten.

LXVI.

Untersuchung der Kupfervitriol-Auflösungen, welche zu galvanoplastischen Arbeiten gebraucht werden.

Von

Maximilian,

Herzog von Leuchtenberg.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Bei der Fällung des Kupfers auf galvanischem Wege bedienen sich Einige, ganz einfach, neutraler Auflösungen, Andere hingegen finden es zweckmässiger, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen zu gebrauchen. Im Grossen ist noch nicht bestimmt erwiesen, ob in beiden Arten Lösungen an der Anode eben so viel Kupfer aufgelöst, wie an der Kathode niedergeschlagen wird. Man weiss, dass zuweilen sich die Lösung verändert, wodurch ein mehr oder weniger sprödes Kupfer erhalten wird. Sehr möglich ist es, dass diese Erscheinung von der, durch Ausscheidung

des Kupfers, veränderten Zusammensetzung der Auflösung, oder vielleicht auch von einem Missverhältnisse des galvanischen Stromes zu der mit Kupfer zu überziehenden Fläche herrührt. Um sich davon zu überzeugen, ist es unumgänglich nöthig, die Auflösungen während der Arbeit öfter zu untersuchen, um dadurch das Verhältniss zwischen Kupfer und Schwefelsäure zu bestimmen.

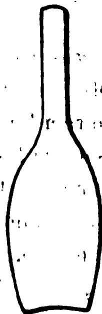
Die Kupferauflösung, welche in meiner Anstalt zu galvanoplastischen Arbeiten gebraucht wird, wurde bisher auf folgende Art bereitet: Eine bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte Kupfervitriolauflösung muss ein spec. Gew. = 1,2 oder 24° Beaumé zeigen; man verdünnt dieselbe mit Wasser bis 20° Beaumé oder 1,161 sp. G. und giesst dazu so viel Schwefelsäure von 66° Beaumé, bis die Densität der Flüssigkeit 22° Beaumé oder 1,18 sp. Gew. zeigt; und bei dieser Zusammensetzung entspricht die Auflösung allen Forderungen eines guten Resultates. Ich nenne die Kupfervitriolauflösung, welche nach obiger Art bereitet wird und welche allen Anforderungen einer guten Arbeit entspricht: die Normallösung. Um nun in meiner galvanoplastischen Anstalt alle Flüssigkeiten in eben diesen normalen Zustand zu bringen, wie es gegenwärtig möglich ist, ward eine Methode nöthig, das Resultat der Untersuchung schnell zu erhalten, und zu diesem Zwecke wurde die Methode des Hrn. Pelouze, das Kupfer quantitativ zu bestimmen, welche er im *Compt. rend. de l'Ac. des sc.* 1846, No. 5 (d. J. XXXVII, 449) beschrieben hat, angewendet. Hr. Pelouze bemerkt sehr richtig, dass für die Technik und den Handelsumsatz der Metalle ein schnelles Resultat der Untersuchungen erforderlich sei. Ein solches Resultat wird für den Umsatz sehr wichtig, und verliert seinen Werth, wenn es erst nach längerer Zeit erhalten wird. Er wendet seine Methode blos auf Legirungen an und betrachtet umständlich in seinem *Mémoire* nur die Metalle, deren Gegenwart auf die Genauigkeit der Kupferprobe keinen Einfluss ausübt. Bestimmt man nach dieser Methode den Kupfergehalt, so kann nicht geläugnet werden, dass die dadurch schnell erhaltenen Resultate höchst anziehend sind, und dass diese Methode zu wichtigen Folgerungen führen kann. Ein Gramm zwischen Filtrirpapier getrockneter Kupfervitriolkrystalle (wie dieselben im Handel vorkommen) wurde in 10 bis 15 Cb. C. Wasser bei Erwärmung in einem Kolben

aufgelöst. Hierbei bemerkte ich eine von fremden Bestandtheilen herrührende Unreinigkeit; die Auflösung wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und die weitere Untersuchung eben so durchgeführt, wie Pelouze es vorschreibt. Ich erhielt auf diese Art 24,4 % Kupferoxyd, anstatt 25,27 %, die ich hätte erhalten sollen, wenn das Salz chemisch rein gewesen wäre. Die Pelouze'sche Methode kann daher zur quantitativen Bestimmung des Kupfers im Kupfervitriol sehr gut angewendet werden, eben so wie auch bei der Schätzung des im Handel vorkommenden Materials, wo es von sehr grosser Wichtigkeit ist. Für concentrirte Kupfervitriollösung würde hiermit diese Untersuchung hinreichen, weil man nach dem Kupfergehalte den Gehalt der Schwefelsäure berechnen kann; jedoch, wie es schon oben bemerkt ist, kann sich die neutrale Kupfervitriolauflösung verändern, und da in meiner Anstalt, bei dieser Operation, saure Auflösungen gebraucht werden, so blieb noch die Schwefelsäure, welche dem Gehalte nach bestimmt werden musste. Da jedoch die gewöhnliche quantitative Bestimmung der Schwefelsäure nicht in kurzer Zeit ausgeführt werden kann, und weil dabei das Erhalten des Endresultates verzögert wird, wodurch die technische Wichtigkeit natürlicher Weise verloren geht, so schien es mir sehr nothwendig, ein leichtes Mittel zu suchen, um in ähnlicher Weise, wie die Pelouze'sche Methode den Kupfergehalt angiebt, den Gehalt der Schwefelsäure in den galvanoplastischen Kupfervitriolauflösungen zu bestimmen.

In den *Annales de Chimie et de Physique*, *Tom. XXXIX*, 1829, hat Hr. Gay-Lussac eine Methode beschrieben, die Schwefelsäure in neutralem schwefelsaurem Kali, saurem schwefelsaurem Kali und in der mit schwefelsaurem Kali verunreinigten Potasche durch Abmessen einer Auflösung von Chlorbaryum quantitativ zu bestimmen. Jedoch ist die Bereitung dieser Auflösung, eben so wie deren Anwendung, für den oben angegebenen Zweck mehr oder weniger mühsam und, wie Hr. Gay-Lussac selbst bemerkt, zeitraubend, indem die schliessliche Auflösung der Schwefelsäure durch Filtration und nochmaliges Hinzusetzen von Chlorbaryum bewerkstelligt wird. Entstand nun hierbei keine Trübung, so hatte man also zu viel Chlorbaryumauflösung gebraucht, die Probe war verunglückt und musste von Neuem gemacht werden. Dieses war der Grund, warum die Methode von Hrn. Gay-

Lussac nicht allgemein in den Laboratorien, bei der Bestimmung von Schwefelsäure in allen schwefelsauren Salzen, eingeführt wurde, und eine der hauptsächlichen Ursachen, welche mich bewogen, vorliegende Arbeit zu unternehmen.

Ich bereitete aus Chlorbaryum eine Normal- und Decimallösung. Ein Decilitre concentrirter Auflösung von Chlorbaryum, mit fast 4 Theilen (nach Volumen) destillirten Wassers verdünnt, bildet die Normallösung. Ein Theil dieser Lösung mit 9 Theilen Wasser, die Decimallösung. Neutrales schwefelsaures Kali giebt ein gutes Mittel zur Bestimmung der Stärke der Normallösung von Chlorbaryum. Bei meinen Versuchen sättigten 13,8 Cb. C. Normallösung ein Gramm trockenen schwefelsauren Kali's. Das schwefelsaure Kali löse ich in 10—15 Cb. C. Wasser auf und säuere die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an, weil sich die schwefelsaure Baryterde in solch einer sauren Auflösung besser niederschlägt. Giesst man eine normale Auflösung von Chlorbaryum in die heisse Auflösung von schwefelsaurem Kali und schüttelt dieselbe ein wenig, so wird die Flüssigkeit bald klar, die schwefelsaure Baryterde sammelt sich rasch auf dem Boden des Kolbens, dessen Form von der gewöhnlichen etwas verschieden und in folgender Figur, im Viertel seiner natürlichen Grösse, dargestellt ist. In gut verschlossenen Gefässen kann die Normal-



lösung lange aufbewahrt werden. Die Proportion 13,8 : 0,4593 = a : x (in welcher 0,4593 die Menge der Schwefelsäure in 1 Gramm trockenen schwefelsauren Kali's und a die Zahl der Cb. C. Normallösung bezeichnet) giebt die Quantität Schwefelsäure in den zu untersuchenden Flüssigkeiten an. Bei der Untersuchung

solcher Verbindungen, wo die Quantität der Schwefelsäure unbekannt ist, dauert die Probe ungefähr eine Stunde; ist aber das Quantum annähernd bekannt, so dauert dieselbe viel kürzere Zeit, indem ich in einer halben Stunde, auf Schwefelsäure, bequem 2 bis 3 Proben machen konnte. Hierbei muss noch bemerkt werden, dass die zu untersuchende Auflösung nicht zu schwach sei, weil widrigen Falls die Flüssigkeit sich langsam klärt. Das Erwärmen der Auflösung muss, nach einer jedesmaligen Zusetzung des Chlorbaryums, nur bis zum Kochen gebracht werden; bei dem weitern Gange der Operation, wenn die Fällung der schwefelsauren Baryterde bedeutend ist, verursacht ein starkes und anhaltendes Kochen die langsame Ausscheidung der Fällung aus der Flüssigkeit. Wird durch Versehen eine zu grosse Quantität der Normallösung in die zu untersuchende Auflösung gebracht, so kann man den Fehler sehr leicht und schnell an der langsamen Klärung der Flüssigkeit wahrnehmen. Wenn der letzte Tropfen der Normallösung eine geringe Trübung hervorbringt, so wird die Probe mit der Decimallösung beendigt *).

Zur Messung der Normal- und Decimallösungen von Chlorbaryum bediene ich mich zweier graduirter Cylinder (Burettes) verschiedener Grösse, von welchen der eine in Cb. C. und der andere in $\frac{1}{2}$ Cb. C. getheilt ist, so dass in 10 Theilstrichen des grösseren genau 20 Theilstriche des kleineren enthalten sind, und da die Lösung in diesem 10mal schwächer ist, so entspricht 1 Theilstrich Normallösung (in der grösseren Burette) 20 Theilstrichen Decimallösung in der kleinern Burette. Ein Theilstrich der Normallösung entspricht $\frac{0,4598}{13,8}$ oder 0,072 Grammen Schwefelsäure, und folglich ein Theilstrich der Decimallösung $\frac{0,072}{20}$ oder 0,0036 Grammen Schwefelsäure. Der grösstmögliche Fehler beim schliesslichen Abmessen bis zum Verschwinden der Trübung kann 1 Theilstrich der Decimallösung, also 0,35 % betragen.

Bei der gewöhnlichen quantitativen Bestimmung der Schwe-

*) Hr. Gay Lussac erwärmte nicht die auf Schwefelsäure zu prüfenden Lösungen; daher klärten dieselben sich bei der Probe nicht auf, während doch die Erwärmung bis zum Kochpuncte, die oben beschriebene Erscheinung in Hinsicht der Ausscheidung der schwefelsauren Baryterde und der Aufklärung der Flüssigkeit, diese Probe in dieselben Bedingungen stellt, in welche die Silberproben auf nassem Wege durch Schütteln gebracht werden.

felsäure wird ein ähnlicher Fehler im + oder — nicht nur erlaubt, sondern als ein sehr befriedigendes Resultat angesehen. Ich habe auf solche Art das Kupfer und die Schwefelsäure in der galvanoplastischen Normal-Kupfervitriolauflösung bestimmt und daraus das Verhältniss zwischen diesen Bestandtheilen deducirt. Das Verhältniss des Kupfers zur Schwefelsäure in der concentrirten Kupfervitriollösung erweist sich mit der Rechnung ganz übereinstimmend wie 1 : 1,26. In der Normal-Kupfervitriollösung ist das Verhältniss von Cu : $\dddot{S}$ = 1 : 1,43. Diese Daten geben bei künftigen Untersuchungen ein gutes Mittel zur Erklärung der Veränderungen, die in den Kupferlösungen wahrgenommen werden, eben so wie auch zur Erlangung richtiger Begriffe von dem, was in den Lösungen bei der Einwirkung des galvanischen Stromes vorgeht. In technischer Hinsicht sind ähnliche Resultate sehr wichtig, um die Auflösungen in den Zustand der bestmöglichen Wirkung zu bringen.

In meiner galvanoplastischen Anstalt sind jetzt 2902 Pud Kupfervitriol im Gange, dessen Auflösungen sauer gemacht werden, so wie es oben bei der Bereitung der Normal-Kupferauflösung beschrieben worden ist. Die ganze Quantität der Auflösungen wird in 37 Kisten aufbewahrt, welche ein Volumen von 179 Cb. Mètres einnehmen, und nach der Zahl der Kisten numerirt sind. Nach oben angegebener Methode habe ich alle Nummern der Kupfervitriolauflösungen untersucht, wobei ich verschiedene Verhältnisse des Kupfers zur Schwefelsäure erhielt, namentlich wie 1 : 1,99; 1 : 1,78; 1 : 1,65 etc. etc.; daher alle Auflösungen viel saurer geworden sind, als es nöthig ist. Ich unterfange mich nicht, die bestimmte Ursache davon gegenwärtig anzugeben, weil sich vielleicht einige Unrichtigkeiten und Unvollkommenheiten in dem ersten Jahre des Bestehens besagter Anstalt einschleichen konnten. Da ich es mir aber zur Regel gemacht habe, Alles das zu untersuchen, was bei der galvanischen Kupferfällung vorgeht und bis jetzt weder untersucht noch beschrieben ist, so habe ich einige saure Kupfervitriollösungen durch folgende Berechnung in den normalen Zustand gebracht: Das Kupfer verhält sich in den neutralen Kupfervitriollösungen zur Schwefelsäure wie 1 : 1,26; in der normalen Lösung wie 1 : 1,43; nehmen wir zum Beispiel eine Kupfervitriollösung, welche schon lange Zeit im Gebrauch war und in welcher das Kupfer sich zur Schwefel-

säure wie 1 : 1,99 verhält. Die Differenz zwischen 1,43 und 1,26 = 0,17; die Differenz jedoch zwischen 1,99 und 1,43 = 0,56. Die Zahl, welche man durch die Division von 0,56 in 0,17 erhält, zeigt, dass man auf 1 Theil (nach Volumen) von zu saurer Auflösung 3,29 Theile concentrirter Kupfervitriollösung zusetzen muss. Wenn man also die Resultate der Untersuchungen auf Procentgehalt berechnet und das Volumen und specifische Gewicht der Auflösungen in Betracht nimmt, so kann man leicht den Kupfergehalt in allen Flüssigkeiten bestimmen.

Somit habe ich, wie früher bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung, jetzt auch bei der Verkupferung ein Mittel erhalten, mir von dem Gehalte der Auflösungen genaue Rechenschaft zu geben.

LXVII.

Ueber brasilianische Diamanten.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Dr. Glocker.)

Ich haben Ihnen vor einiger Zeit eine kurze Notiz über das neue Vorkommen von Diamanten am Ufer des Cachoina in Brasilien mitgetheilt. Vor Kurzem (am 16. Juli dieses Jahres) erhielt ich von meinem Bruder in Bahia eine neue Sendung von Diamanten aus jener Gegend, worunter sich einige durch Farbenerscheinungen, Glanz und Gruppirung bemerkenswerthe Krystalle befinden.

Einer dieser Krystalle, 2 Par. Linien im Durchmesser, hat die Form eines etwas verschobenen Hexakisoctaëders (wahrscheinlich $_3O\frac{3}{2}$), dessen Flächen aber so stark convex sind, dass, während die längeren und kürzeren Kanten (die Granatoëderkanten und die kürzeren Leucitoëderkanten) deutlich hervortreten, die mittleren Kanten fast ganz unkenntlich geworden sind, indem ihre Stelle durch den Rücken der Convexität bezeichnet ist. Dieser Krystall ist vollkommen durchsichtig, vom stärksten Glanze, beim Daraufsehen von lebhaft lichte gelblich-brauner, in's Honiggelbe übergehender Farbe, an einzelnen Stellen, besonders gegen die Kanten zu, beim Hin- und Herdrehen von einem feurigen Hyacinth-

roth, welche letztere Farbe auch, zuweilen in Form zweier hellleuchtender Puncte, jedesmal an der Basis des Krystalls zum Vorschein kommt, wenn er, auf einer Unterlage, z. B. weissem Papier, liegend, in schiefer Richtung betrachtet wird. In dieser Stellung wirft er auch einen lebhaften hellgelben Schein auf die Unterlage. Beim Hindurchsehen erkennt man eine ungleiche Farbenvertheilung, nämlich zwischen der lebhaft gelblich-braunen oder honiggelben Grundfarbe durch die ganze Masse des Krystalls hindurch unregelmässig zerstreute rundliche wasserhelle Flecken und sogar bandartige Streifen, welche in der Richtung der kurzen Diagonalen der als convex gedachten Granatoëderflächen oder der gebogenen Linien, welche je zwei sechskantige Ecken des convexflächigen Hexakisoctaëders mit einander verbinden, gesehen werden *). Während diese Farben constant sind, man mag den Krystall drehen wie man will, so bemerkt man dagegen beim Hin- und Herdrehen desselben in den achtkantigen Ecken kleine schwarze Flecken, welche während der Bewegung des Krystalls abwechselnd entstehen und verschwinden. Diese Erscheinung zeigt sich, so viel mir bekannt ist, bei keinem andern Edelstein, überhaupt bei keinem Silicat, und kann zu allerhand Betrachtungen in Betreff der Entstehung und der Natur des Diamants Anlass geben.

Ein anderer jener brasilianischen Diamanten ist ein scharf ausgebildetes reguläres Octaëder mit ganz schwacher Abstumpfung der Kanten durch die Flächen des Granatoëders, 1⅔ Par. Lin. gross, vollkommen durchsichtig, lichte honiggelb, nach gewissen Richtungen gelbbraun und hyancinthroth, zugleich mit in seiner ganzen Masse unregelmässig zerstreuten, sehr feinen dunkelbraunen Flecken, an den Ecken aber pechschwarz und diese letztere Farbe scharf abgeschnitten gegen die Grundfarbe.

Ein dritter, 1½ Lin. grosser Krystall hat die Gestalt eines verschobenen Hexakistetraëders mit stark convexen Flächen, ist vollkommen durchsichtig, von lichte lauchgrüner Farbe und ganz rein.

Grösser als die einzelnen Krystalle ist eine Diamantkugel von 2½ Linien im Durchmesser, welche aus unzähligen mikroskopisch

---

*) Eine Abbildung dieses Krystalles wird in dem grösseren Handbuche der Mineralogie des Hrn. Verfassers mitgetheilt werden. D. Red.

kleinen Diamantoctaëdern besteht, von schmuzig lichte gelblichgrauer Farbe und ausgezeichnetem Demantglanz, aber nur stark durchscheinend, die Oberfläche durch die hervorragenden Kryställchen rauh. Eine solche Diamantgruppirung war von mir zuvor noch nie gesehen worden, auch finde ich dergleichen nirgends angegeben.

Endlich befindet sich unter den brasilianischen Diamanten von dem neuen Fundorte noch einer, welcher wegen seines frappanten, sonst beim Diamant ganz ungewöhnlichen Glanzes mein Interesse erregte. Es ist derselbe ein zerbrochenes convexflächiges Hexakisoctaëder mit flachmuschligem Bruche, auf welchem bei reflectirtem Lichte der Glanz spiegelflächig und vollkommen halbmetallisch ist, wie z. B. beim Iserin, während zugleich die Farbe rabenschwarz erscheint. Dieser Krystall ist aber gleichfalls durchsichtig und bei durchfallendem Lichte hoch lauchgrün und von Demantglanz. So geht auch hier, wie bei manchen anderen Mineralien, der Demantglanz bei reflectirtem Lichte und sehr dunkler Farbe in halbmetallischen Glanz über.

Breslau, d. 27. Juli 1846.

Literatur.

Populäres Handbuch der anorganisch-technischen Chemie, oder Anleitung, die Rohstoffe aus dem Gebiete der anorgan. Natur nach rationellen Grundsätzen zu bearbeiten. Zum Nachschlagen etc. bearbeitet von C. G. Quarizius. Erste Lieferung. Leipzig, Verlag von W. Jurany. 1846.

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition bearbeitet von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Dritte wesentlich verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig, Renger'sche Buchhandlung. 1846.

LXVIII.

Ueber den mährischen Honigstein.

Neue Beobachtungen und Untersuchungen.

Als Nachtrag zu der Mittheilung im XXXVI. Bande dies. Journ., S. 52.

Von

E. F. Glocker.

I. *Weisser Honigstein.*

Schon bei meinem ersten Besuche der Kohlengruben in der Grünsandsteinformation bei Walchow unweit Boskowitz in Mähren war mir auf dem dortigen weichen grauen Thon ein weisses weiches glänzendes Mineral aufgefallen, welches aber nur sehr sparsam und in so kleinen Partien als Ueberzug sich darstellte, dass keine nähere Untersuchung damit vorgenommen und nur so viel ausgemittelt werden konnte, dass es sich in der Flamme nicht entzündete, sondern schwarz wurde. Im folgenden Jahre erhielt ich von dem Walchower Berg- und Hüttenverwalter, Herrn Gecheck, ein kleines derbes Exemplar von eben diesem weissen Mineral und bei meiner Anwesenheit in den Walchower Gruben selbst einige Stücke des die Kohlen begleitenden grauen schiefrigen Thons, welche mit stärkeren Krusten ebendesselben Minerals bedeckt sind. Das derbe Exemplar zeigt eine eben solche feinkörnige Absonderung, aus sehr kleinen eckigen und zum Theil auch rundlichen krystallinischen Körnern bestehend, wie der gelbe Honigstein von Walchow, an denen aber nur schwache Spuren von octaëdrischer Krystallform zu bemerken sind. Die Körner lassen sich durch einen geringen Druck mit dem Finger von einander trennen und sind einzeln theils vollkommen durchsichtig und wasserhell, theils halbdurchsichtig und glänzend von Glasglanz. In ihrem Verein dagegen zu einer derben Masse erscheinen sie, eben so wie der krustenartige Ueberzug des Minerals, nur durchscheinend oder an den Kanten durchscheinend, graulich-weiss, stellenweise auch ein wenig in's Gelbliche sich ziehend, und wenig glänzend bis glänzend von einem Mittel zwischen Glas- und

Wachsglanz oder in den letzteren übergehend. Bekanntlich ändert sich die Qualität des Glanzes auch bei anderen Mineralien oft mit dem Grade der Durchsichtigkeit, wie z. B. unter andern der Opal in seiner vollkommen durchsichtigen Varietät als Glasopal oder Hyalith den reinsten Glasglanz, im Zustande des halbdurchsichtigen edlen Opals einen in Wachsglanz sich ziehenden Glasglanz, dagegen als Halbopal, welcher nur an den Kanten durchscheinend ist, entweder wirklichen Wachsglanz, oder einen dem Glasglanze sich nähernden Wachsglanz besitzt. Der krustenartige Ueberzug ist nicht deutlich körnig abgesondert, aber mit einer Menge feiner Risse durchzogen. Die Härte dieses weissen Minerals ist zwischen Gips- und Kalkspathhärte und damit eine sehr geringe Sprödigkeit verbunden; das specifische Gewicht ist das des gelben Honigsteins. Es stimmt also das in Rede stehende weisse Mineral in allen äusseren Eigenschaften, mit Ausnahme der Farbe, mit dem gelben Honigstein von Walchow überein und ist daher als eine weisse Varietät desselben zu betrachten. Auch in der wenngleich in ihren Extremen im blos durchscheinenden und an den Kanten durchscheinenden Zustande beider Varietäten bestimmt verschiedenen Farbe nähern sich doch beide einander vollkommen insofern, als die sehr kleinen einzelnen Körner der gelben Varietät, für sich betrachtet, gleichfalls wasserhell sind und nur sehr wenig in's Gelbliche fallen. Da nun auch das Verhalten in Säuren und in der Flamme des Löthrohrs bei dem weissen Mineral dasselbe ist wie bei dem gelben Walchower Honigstein, so kann kein Zweifel sein, dass beide zu einer und derselben Art gehören.

Das Vorkommen des Honigsteins in der Grünsandsteinformation nimmt darum unser Interesse in Anspruch, weil es beweist, dass die Bedingungen zur Bildung dieser Substanz schon in einer frühern Periode als in der Periode der Braunkohlenformation, in der man ihn bisher allein gefunden hatte, vorhanden waren. Auch von dem dem Honigstein so nahe verwandten Bernstein gilt dasselbe, indem der Bernsteinbaum, welcher dieses Harz geliefert hat, schon in der Kreideperiode, und zwar, wie ich nächstens zeigen werde, in Menge existirt hat, also keineswegs, wie man bis jetzt glaubte, ein ausschliessliches Product der Tertiärformation ist.

II. *Chemisches Verhalten des gelben und weissen Honigsteins von Walchow.*

Herr Professor Dr. Duflos hat die Gefälligkeit gehabt, sowohl mit der gelben als mit der weissen Varietät des Walchower Honigsteins eine nähere chemische Prüfung vorzunehmen, durch welche die Gleichartigkeit beider bestätigt wird. Die Resultate der von ihm angestellten Versuche sind nach seiner eigenen wörtlichen Mittheilung folgende:

1. Die *gelbe Varietät.* „In der Glasröhre erhitzt, giebt dieses Mineral Wasser, welches Lakmuspapier röthet, und wird schwarz. Der Rückstand brennt sich im offenen Platinlöffel bei längerem Glühen graulich-weiss; mit Kobaltsolution befeuchtet und abermals erhitzt, färbt er sich blau. — Von Salzsäure wird das Mineral beim Erhitzen gelöst; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser etwas Kieselsäure; sie wird durch Ammoniak gelatinös niedergeschlagen, Kali nimmt den Niederschlag vollständig auf. Die vom Niederschlag abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird durch Oxalsäure schwach getrübt; die Trübung verschwindet nicht beim Zusatz von Essigsäure. Ein Gemisch aus ätzendem und kohlensaurem Ammoniak längere Zeit mit dem feingepulverten Mineral digerirt, nimmt einen kaum wahrnehmbaren Theil davon auf."

„0,300 Grammen des gelben Minerals bei 150° längere Zeit erhitzt, verloren 0,083, und durch Glühen im offenen Platintiegel noch weiter 0,051, im Ganzen also 0,134 Grm."

2. Die *weisse Varietät.* „In der Glasröhre erhitzt, giebt das weisse Mineral Wasser mit Säurereaction und wird grau, brennt sich aber im Löffel weiss. Gegen Kobaltsolution, Salzsäure, Kali, Ammoniak und Sauerkleesäure verhält es sich wie das gelbe Mineral."

„0,300 Grm. des weissen Minerals verloren bei 150° Hitze 0,104 und bei noch weiterem Glühen 0,033, im Ganzen also 0,137 Grm."

„Dieses Verhalten beider Substanzen lässt wohl auf nichts Anderes als auf theilweise zersetzten, d. i. theilweise entsäuerten Honigstein (honigsteinsaure Thonerde) schliessen. Die Probe auf Mellithsäure durch Euchronsäurebildung gelang jedoch nicht, weil einerseits durch Ammoniak keine Zersetzung stattfand, und

21 *

andererseits die mittelst Salzsäure gewonnene und dann durch Ammoniak im Ueberschuss gefällte Auflösung eine zu grosse Menge Salmiak enthielt."

Das weisse Mineral ist diesen Untersuchungen zufolge auch nach seinem chemischen Verhalten blos als eine Varietät des gelben mährischen Honigsteins anzusehen und nur durch die Farbe von diesem unterschieden. Auch Hr. Prof. Dr. Duflos hält beide für Honigstein, welcher eines Theiles seiner Säure beraubt ist; er schliesst dieses aus dem viel grösseren Thonerdegehalt derselben, in Vergleichung mit dem gewöhnlichen Honigstein von Artern, von welchem sie sich ausserdem noch, wie seine Versuche beweisen, durch einen merklich geringeren Wassergehalt und einen ganz geringen Antheil von Kieselsäure und Kalkerde unterscheiden.

Wäre der geringere Säure- und Wassergehalt und der viel grössere Thonerdegehalt, so wie der wiewohl nur sehr geringe Antheil von Kieselsäure und Kalkerde in dem mährischen Honigstein constant, so würde dieser letztere als eine besondere Art (*Mellites moravicus*) der Gattung des Honigsteins von der gewöhnlichen Art (*Mellites vulgaris*) zu unterscheiden sein. Für einen Honigstein, der erst durch eine später eingetretene Veränderung, durch eine Art von Zersetzung einen Theil seines Säuregehalts verloren hätte, kann ich den mährischen Honigstein in keinem Falle halten, weil beide Varietäten desselben, wie schon aus meiner Schilderung hervorgeht, sich in vollkommen frischem, festem, glänzendem, durchsichtigem oder durchscheinendem Zustande befinden.

LXIX.

Ueber die Uebelstände und Gefahren, welche die Anwendung einer arsenhaltigen Schwefelsäure mit sich bringt, und Mittel, sie bei der Darstellung davon zu befreien.

Von

Alph. Dupasquier.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Juin* 1846.)

(Auszug.)

Die Schwefelsäure wird in vielen Fabriken aus arsenhaltigen Materialien dargestellt und ist so häufig mit Arsen verunreinigt, dass ihre Anwendung die grösste Aufmerksamkeit verdient; sie wird jetzt so mannigfach in der Industrie und zu pharmaceutischen Präparaten angewandt, dass ein Uebertragen ihres Arsengehaltes auf andere, mit Schwefelsäure dargestellte Producte vom grössten Nachtheil für den Gesundheitszustand werden kann. Wenn man nun bedenkt, welch grosse Quantitäten derselben täglich zur Darstellung des Jods, der Salpetersäure, des schwefelsauren Natrons und des kohlensauren Natrons aus diesem, ferner so vieler organischer Säuren, der Stearinkerzen u. s. w. verbraucht werden, so geht deutlich genug hervor, dass diese Verunreinigung grosse Gefahr bringen kann.

Es giebt allerdings Fälle, in welchen eine arsenhaltige Schwefelsäure eben so wenig Arsen in dem mittelst derselben dargestellten Producte hinterlässt, als eine reine Säure; allein es ist dieses keinesweges überhaupt der Fall und es sind in neuerer Zeit bereits verschiedene Abhandlungen über die Verunreinigung mancher chemischer Präparate durch Arsen bekannt gemacht.

Der Verfasser unternahm in Folge dessen eine Bearbeitung dieses Gegenstandes, um Mittel zu suchen, wodurch man gleich bei der Fabrication die arsenhaltige Schwefelsäure vom Arsengehalte befreien könnte, und stellte zu diesem Zwecke zunächst Versuche an, um den Zustand, in welchem das Arsen in der Säure, und in welchen Quantitäten es wenigstens in den meisten Fällen

in derselben enthalten ist, kennen zu lernen. Der günstige Erfolg der Untersuchung ist in Folgendem enthalten.

I. Ueber den Zustand, in welchem das Arsen in den arsenhaltigen Schwefelsäuren vorkommt.

Der Verfasser hatte in einer früheren Abhandlung die Meinung ausgesprochen, dass bei dem Glühen der Vitriole und dem Zusammentreten der Dämpfe mit denen der salpetrigen Säure aus der arsenigen Säure wohl Arsensäure entstehen könnte; diese Ansicht weicht von der Vogel's zu München ab, welcher annimmt, dass das Arsen nur als arsenige Säure in der Schwefelsäure enthalten sein könne. Kochende Schwefelsäure nimmt nach ihm mehr als ein Drittel ihres Gewichtes arsenige Säure auf, wovon sich der grösste Theil beim Erkalten wieder ausscheidet, ohne dass sich dabei Arsensäure und schweflige Säure erzeugt.

Orfila dagegen ist der Meinung, dass das Arsen sowohl als arsenige Säure wie als Arsensäure in der Schwefelsäure vorkomme; er schliesst dieses daraus, dass während der Darstellung der Säure das Arsen so lange mit Salpetersäure in Berührung bleibt, und dass man nach Vogel's Beobachtung in der Mutterlauge von der Darstellung des schwefelsauren Kali's arsensaures Kali findet.

Die Versuche des Verfassers bestätigten nun die Angabe Vogel's, dass man beim Kochen von Schwefelsäure mit arseniger Säure nicht schweflige Säure und Arsensäure erhält; Vogel nahm zu seinen Versuchen conc. Säure von 60°, der Verf. wandte eine Säure von 50° an und versetzte diese mit der Lösung von so viel arseniger Säure in Wasser, als gewöhnlich in den arsenhaltigen Schwefelsäuren vorkommt. Dieses Gemisch wurde in einer Retorte erhitzt und das Destillat fractionirt gesammelt; die ersten wässrigen Theile waren arsenfrei, die letzteren dagegen, als die Säure sich concentrirt hatte, blieben nach der Destillation arsenhaltig. Nach der Neutralisation mit Ammoniak gab die Säure mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, sie enthielt also nur arsenige Säure, und man muss hieraus also den Schluss ziehen, dass Vogel's Angabe richtig ist.

Nach den Versuchen des Verfassers wird die übergehende Säure keineswegs durch eine wirkliche Verflüchtigung der arsenigen Säure zu Anfang und eben so wenig zu Ende der Operation

arsenhaltig, die Verunreinigung geschieht nur durch das Mitfortreissen der aufspritzenden Masse, durch die übergehenden schwefelsauren Dämpfe.

Um nun weiter die Natur dieses arsenikalischen Productes zu erkennen, wurde eine Säure von 50°, so wie sie aus der Bleikammer kommt, vorsichtig aus einer gläsernen Retorte destillirt und 5mal unterbrochen, und nachdem der Rückstand in der Retorte bis auf $\frac{1}{6}$ eingeengt war, jeder Bruchtheil für sich untersucht.

Der zuerst übergegangene Bruchtheil liess weder im Marsh'schen Apparate noch durch Schwefelwasserstoff Arsen erkennen.

Der zweite Theil enthielt ebenfalls kein Arsen.

Der dritte Theil war schon fast concentrirte Säure und war frei von Arsen.

Der vierte und fünfte Theil waren concentrirte arsenfreie Säure.

Bei weiterer Destillation des in der Retorte enthaltenen letzten Sechstels spritzte der Inhalt und warf die Masse bis in den Retortenhals; erst hierdurch wurde die Säure arsenhaltig und es ergaben die Versuche mit Bestimmtheit, dass die arsenige Säure nicht durch Verflüchtigung, sondern durch Ueberreissen der aufgespritzten kochenden Masse mit den Dämpfen der Schwefelsäure arsenhaltig wird.

Es wurde nun der Rückstand in der Retorte zur Trockne destillirt und der feste, weisse Rest geprüft. Dieser liess durch Silberlösung Arsensäure erkennen und war im Uebrigen eine nicht unbedeutende Menge schwefelsaures Eisen. Es ist mithin das Arsen allerdings auch als Arsensäure in der Schwefelsäure enthalten und es ist diese gewiss bei der Darstellung durch die Einwirkung der salpetrigsauren Dämpfe entstanden.

Um die Quantitäten einigermaassen kennen zu lernen, in welchen das Arsen in der Säure vorkommt, wurden verschiedene Proben von einer und derselben Fabrik, in welcher die Säure aus Vitriolen dargestellt wird, in Quantitäten von 200 Grm. angewandt und das Arsen als Schwefelarsen ausgefällt. Die so behandelte Säure wurde dann im Marsh'schen Apparate auf die Vollkommenheit ihrer Ausfällung geprüft, der Schwefelniederschlag wurde dann

mit Salpetersäure behandelt, um die darin enthaltene Menge Schwefelzinn zu bestimmen, und die Arsensäure aus dem Schwefelarsen berechnet.

Auf diese Weise zeigte es sich, dass ein Kilogramm Schwefelsäure von 50—54° ungefähr 1 Grm. Arsensäure, und dass die concentrirte Säure von 66° ungefähr 1,35—1,4 Grm. davon enthält.

II. *Mittel zur Reinigung der Schwefelsäure bei der Fabrication.*

Um die Reinigung der Schwefelsäure zu bewerkstelligen, versuchte der Verfasser drei verschiedene Wege: 1) Salzsäure, 2) Schwefelwasserstoff, 3) Schwefelalkalien. Allein es gab nur der letztere Weg ein vollkommen günstiges Resultat; die Anwendung der Salzsäure, um das Arsen als Chlorarsen zu verflüchtigen, und die des Schwefelwasserstoffes, um es als Schwefelarsen auszufällen, hinterliess stets eine arsenhaltige Säure. Schwefelalkalien dagegen fällten das Arsen vollkommen aus und zwar sämmtliche gleich vollkommen. Das Schwefelbaryum hat indessen so viele Vorzüge vor den übrigen, da es nichts Fremdes in der Säure zurücklässt, dass dieses ohne weiteres angewandt zu werden verdient.

Bei der Anwendung des Schwefelbaryums soll die Schwefelsäure so wie sie aus den Bleikammern kommt, wo sie 50—55° des Aräometers zeigt, genommen werden, bei grösserer Concentration ist die Ausfällung der Schwefelsäure schwieriger. Es ist ferner nach Versuchen im Kleinen vortheilhafter, die Säure bis auf 90—100° zu erwärmen, und der Verfasser hält es für gut, krystallisirtes Schwefelbaryum und nicht die Lösung desselben anzuwenden, weil sich daraus der Schwefelwasserstoff langsamer entwikkeln wird.

Anmerk. Das vom Verfasser vorgeschlagene Verfahren wird schon seit längerer Zeit auf der Schwefelsäurefabrik zu Ocker am Harz angewandt, und man gewinnt dadurch aus sehr arsenhaltigen Materialien eine reine Säure. D. Red.

LXX.

Ueber die Zusammensetzung einiger in Böhmen fabricirter Gläser.

Von

Péligot.

(*Comptes rendus XXII.* 547.)

Unter den so verschiedenartigen Industrieproducten, welche mich auf der Gewerbeausstellung zu Wien beschäftigt haben, richteten sich meine Studien ganz speciell auf die Glasfabrication, welche auf der Ausstellung durch die zwei in dieser Fabrication berühmtesten Länder, Böhmen und Venedig, vertreten war.

Als ich diese schöne Industrie in ihrer Heimath studirte, habe ich zahlreiche Nachrichten, so wie Musterstücke gesammelt, mit deren Analyse ich bis jetzt beschäftigt war. Da die Zusammensetzung dieser Gläser einiges Interesse darbieten kann, sowohl vom wissenschaftlichen als industriellen Gesichtspuncte, so erlaube ich mir, die Resultate mitzutheilen.

Es ist bekannt, dass das feine böhmische Glas darin vom französischen Krystallglase abweicht, dass das letztere 30 bis 35 Procent Bleioxyd enthält, während das böhmische Glas frei davon ist. Die Zusammensetzung des weissen böhmischen Glases kann in den zahlreichen Fabriken dieses Landes nur wenig abweichen. Ich habe in der letzten Zeit und im Jahre 1837 im Laboratorium Dumas's verschiedene Probestücke von vollkommen farblosem und reinem Glase untersucht; sie gaben alle, mit geringen Abweichungen, dieselben Resultate. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

Kieselsäure	76
Kali	15
Kalk	8
Thonerde	1
	100.

Achatglas. Die böhmischen Fabricanten fabriciren seit mehreren Jahren eine Art halb durchscheinendes Glas, welches

den Glanz und die Durchsichtigkeit des Achats oder des Hyalins zeigt, ohne den röthlichen Schein des mit Kalkphosphat bereiteten Milchglases zu zeigen. Die Zusammensetzung dieses Glases, welches man auch mit dem Namen „Reissteinglas" bezeichnet, ist merkwürdig. Es ist ein einfaches Kali-Silicat, dessen Halbundurchsichtigkeit durch eine unvollkommene Verglasung bedingt ist, wodurch ungeschmolzene Körner von Quarz in der Masse vertheilt geblieben sind.

Es enthält nach meinen Analysen:

Kieselerde	80,9
Kali	17,6
Thonerde und Spuren von Eisenoxyd	0,8
Kalk	0,7
	100,0.

Diess Glas zieht die Feuchtigkeit der Luft nicht an, siedendes Wasser greift es, selbst bei längerem Sieden, nicht an, was man doch nach seiner Zusammensetzung erwarten sollte. Es weicht von dem Fuchs'schen Wasserglase darin ab, dass es ungefähr 10 p. C. Kieselsäure mehr enthält als das letztere Glas.

Auch unsere Fabriken fabriciren ein Achatglas, aber ihr Product zeigt eine abweichende Zusammensetzung, wenigstens nach der Analyse eines Probestückes, welches starke Mengen von Kalk und Bleioxyd enthielt. Das Achatglas vertritt in Deutschland unser Opalglas. Weniger schmelzbar als das letztere, nimmt es die Vergoldung, Versilberung und die Farben der Muffel besser an. Diesen Vorzug vor unsern Gläsern besitzen überhaupt alle in Böhmen gefertigten Gläser, selbst, zum grossen Bedauern der französischen Chemiker, die für den chemischen Gebrauch bestimmten. Das Holz kostet in Böhmen ein Dritttheil oder Viertheil so viel als in Frankreich.

Künstlicher Aventurin. Ein Probestück dieses merkwürdigen Productes, welches aus den Fabriken von Bigaglia, zu Murano und Venedig kam, gab mir folgende Resultate:

Kieselsäure	67,7
Kalk	8,9
Eisenoxydul	3,5
Zinnoxyd	2,3
metallisches Kupfer	3,9
Bleioxyd	1,1
Kali	5,5
Natron	7,1
	100,0.

Diess Glas enthält unter andern Spuren von Thonerde, Magnesia, Phosphorsäure und Borsäure.

Die vorstehenden Zahlen stimmen gut mit denen der Analyse eines ähnlichen Productes, welches 1842 von Wöhler publicirt wurde, überein, jedoch giebt dieser Chemiker das Eisen zu 6,5 p. C., die Magnesia zu 4,5 p. C., die Phosphorsäure zu 1,5 p. C. an; er fand nur Spuren von Zinn und gar kein Blei.

Der künstliche Aventurin von Venedig stellt eine sehr schwach gelb gefärbte Paste dar, die in geringer Dicke durchsichtig ist, mit kleinen darin vertheilten Kupferkrystallen. Es ist wahrscheinlich, dass das Zinn und Eisen anfangs zugleich auf die Bildung dieser Krystalle einwirken; sind sie einmal erzeugt, so bleibt wahrscheinlich das Zinn als Oxydulsilicat zurück, denn als Zinnsäure würde es der Glasmasse eine Undurchsichtigkeit verleihen, welche sie nicht besitzt.

Das Blei findet sich in so geringer Menge im Aventurin, dass es wahrscheinlich wird, dasselbe sei im Zustande einer Legirung von Blei und Zinn in die Composition gebracht worden.

Die Zusammensetzung des Aventurins von Venedig *) weicht, wie man sieht, bedeutend von derjenigen des Glases ab, welches Frémy und Clémandot durch Schmelzen eines Gemisches von 300 Theilen gestossenem Glas, 40 Theilen Kupferoxydul, 80 Theilen Eisenhammerschlag erhielten. Diess Glas würde mindestens 20 p. C. Eisenoxyd und 8 bis 9 p. C. Kupfer und Kupferoxyd enthalten; auch zeigt es Undurchsichtigkeit und eine dunkle Farbe, welche die venetianischen Gläser nicht besitzen.

*) D. Journ. Bd. XXXVII, S. 456.

Geblasene Spiegelgläser. Die Fabrication gegossener Spiegelgläser, einer der Glanzpuncte unserer Industrie, existirt in Deutschland nicht *). Alle Spiegelgläser werden zuerst in Form von Walzen geblasen, darauf in einem besondern Ofen gestreckt, welcher ähnlich wie ein Streckofen für Fensterglas eingerichtet ist, und zuletzt durch das gewöhnliche Verfahren polirt.

Die Analyse eines Probestückes aus einer böhmischen Spiegelglasfabrik gab folgende Resultate:

Kieselsäure	67,7
Kalk	9,9
Thonerde	1,4
Kali	21,0
	100,0.

Diess Glas ist völlig rein, seine Nüance ist gut, wenn schon ein wenig gelblich.

Die Producte dieser Fabrication bleiben hinter den gegossenen Gläsern von St. Gobain und Cirey wesentlich zurück in Bezug auf die Dimensionen, die Politur, und sehr oft hinsichtlich der Nüancen des Glases. Nichts desto weniger bietet diese Industrie viel Interesse in Bezug auf die Kunst des Glasmachers dar. Man sah auf der Ausstellung zu Wien ein geblasenes Spiegelglas von 2,16 Meter Höhe und 1,10 Meter Breite.

Man begreift kaum, wie ein Mensch es ausführen kann, einen Cylinder von solchem Gewicht und solchen Dimensionen zu blasen, wie man durch Auseinanderschlagen und Strecken daraus eine so grosse Glasscheibe bilden konnte, indem man dieser doch die hinreichende Dicke, um geschliffen und polirt werden zu können, bewahrte.

*) ?? Die Red.

LXXI.

Analyse eines venetianischen Rubinglases *).

Von

Rob. Böhme.

Das gepulverte Glas wurde durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen, ein Theil hiervon mit Salzsäure erweicht, die abgedampfte Masse, nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen Salzsäure, mit Wasser ausgezogen, die Kieselerde nebst etwas Chlorblei entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoffammoniak digerirt. Hierauf wurden die gebildeten und ungelösten Schwefelmetalle abfiltrirt und mit Salpetersäure oxydirt, der hierbei ungelöste Rückstand abfiltrirt und ausgewaschen; er konnte nur aus schwefelsaurem Blei bestehen; die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur Eisen, da sie von Ammoniak vollständig gefällt wurde, der Niederschlag an siedende Kalilauge nichts abtrat und vor dem Löthrohre nur Eisenreaction gab. Die von den in Schwefelwasserstoffammoniak unlöslichen Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen lichtgelben Niederschlag, der nur aus Schwefelzinn und Schwefelarsenik bestehen konnte; ersteres verrieth sich durch seine Feuerbeständigkeit, letzteres durch den Geruch, den der Niederschlag beim Glühen entwickelte, auch wurde seine Gegenwart durch die Marsh'sche Probe dargethan, die mit einer besondern Menge des aufgeschlossenen Glases vorgenommen wurde. Die von diesen Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit gab, verdünnt, mit Schwefelsäure keinen Niederschlag, wohl aber mit Oxalsäure und Ammoniak eine Fällung von oxalsaurem Kalk. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phos-

*) Das analysirte Glas, ein sog. Schmelzglas, zur Emailmalerei dienend, war in Wien bei einem Droguisten gekauft. Es bestand in flachen runden Kuchen, die mit mehreren Stempeln bedruckt waren, welche das Kaiserl. österreich. Wappen zeigten. Dieses Glas unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Rubinglase durch seine grosse Leichtflüssigkeit und die Eigenschaft, beim Schmelzen seine Farbe nicht zu verlieren, was mich veranlasste, dasselbe analysiren zu lassen. E.

phorsaurem Natron noch einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniaktalkerde. Die zuerst abfiltrirte Kieselerde wurde nun, gut ausgewaschen, mit Königswasser ausgezogen und dadurch eine Flüssigkeit erhalten, aus der, nach dem Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser und wenig Salzsäure, sowohl Eisenchlorür als Oxalsäure metallisches Gold fällte.

Um nun die im Glase enthaltenen Alkalien zu ermitteln, wurde eine andere Menge des Glases mit Flussspath und Schwefelsäure aufgeschlossen, die Masse geglüht, mit Wasser ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt, durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Oxalsäure, Abdampfen der Flüssigkeit, Glühen und Wiederauflösen des Rückstandes in wenig Wasser Alles, ausser den Alkalien, entfernt, die Flüssigkeit getheilt, zu einem Theile Platinchlorid, zum andern antimonsaures Kali gesetzt; in beiden entstanden Niederschläge, die die Anwesenheit des Kali's und Natrons hinreichend erwiesen.

Die Bestandtheile des Glases sind demnach:

Gold,	Bleioxyd,	Natron,
Zinnoxyd,	Talkerde,	Kali,
Eisenoxyd,	Kalk,	Kieselerde,
		Arsenik.

Zur quantitativen Analyse wurden 15,25 Grm. des feinzerriebenen Glases in einer Platinschale mit Flussspathsäuredämpfen aufgeschlossen, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, um das gebildete Fluorsilicium zu verjagen, die trockne Masse, nach dem Befeuchten mit wenig Salpetersäure, mit Wasser aufgeweicht und filtrirt. Auf dem Filter blieb eine kleine Menge Kieselerde und das Gold zurück; dieses wurde in Königswasser gelöst und die durch Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser möglichst neutral gemachte Flüssigkeit durch Eisenchlorür gefällt; der geglühte Niederschlag wog 0,0075 Grm. = 0,049 p. C.

Aus der filtrirten Flüssigkeit wurden die schweren Metalle und der Kalk durch Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Kleesäure entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, mit Salzsäure befeuchtet, abermals schwach geglüht und diess wiederholt, bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte; es betrug 3,353 Grm. Er wurde in Weingeist gelöst, die kleine Menge abgeschiedener Talkerde gewogen, sie betrug 0,076 Grm.

= 0,5 p. C. Ihr Gewicht wurde von dem des Rückstandes abgezogen, der Rest war die Summe des Chlorkaliums und Chlornatriums (3,353 — 0,076 = 3,277 Grm.).

Aus der geistigen Flüssigkeit wurde das Kali durch Platinchlorid gefällt, aus der Menge des Kaliumplatinchlorids (5,202 Grm.) die des vorhandenen Kali's (1,01 Grm. = 6,7 p. C.) berechnet; diese Menge Kali entspricht 1,6 Grm. Chlorkalium; diess von der Säure beider Chlormetalle abgezogen, giebt die Menge des Chlornatriums, 3,277 — 1,6 = 1,677 Chlornatrium, entsprechend 0,844 Grm. = 5,796 p. C. Natron.

Eine zweite Menge, 0,933 Grm. des Glases, wurde mit Soda aufgeschlossen, das gebildete Silicat durch Salpetersäure zersetzt, zur Trockne abgedampft und nach abermaligem Befeuchten mit Salpetersäure durch Wasser ausgezogen; die abfiltrirte Kieselerde wurde noch mit Königswasser behandelt, ausgewaschen und geglüht, hierauf gewogen, ihr Gewicht betrug 55,03 Grm. = 58,98 p. C. Aus der Flüssigkeit wurde das Blei durch schwefelsaures Natron gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen, er betrug 0,29 Grm. = 0,213 Grm. = 22,93 p. C. Bleioxyd.

Eine dritte Menge Glas, 0,875 Grm., wurde ebenfalls mit Soda aufgeschlossen, das gebildete Silicat aber mit Salzsäure zersetzt, nach dem Abdampfen zur Trockne und Befeuchten mit Salzsäure in Wasser gelöst, die Kieselerde nebst etwas Chlorblei entfernt, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelwasserstoffammoniak digerirt und die gebildeten unlöslichen Schwefelmetalle abfiltrirt; diese wurden unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure durch Salpetersäure oxydirt, zur Trockne abgedampft und nach dem Befeuchten mit wenig Salzsäure mit Wasser ausgezogen. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur Eisen, das wegen etwas beigemichter organischer Substanz vom zerstörten Filter als Schwefeleisen gefällt und durch Glühen bei Luftzutritt in Eisenoxyd verwandelt wurde; es betrug 0,019 Grm. = 2,2 p. C.

Die von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs digerirt, das gefällte, unbestimmbare Mengen Arsenik enthaltende Schwefelzinn abfiltrirt, durch Glühen bei Luftzutritt in Zinnoxyd verwandelt und als solches bestimmt; es betrug 0,0085 Grm. = 0,96 p. C.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kleesäure versetzt und mit Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag nach dem Befeuchten mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure vorsichtig geglüht und gewogen; seine Menge betrug 0,0805 Grm. = 0,033 Grm. = 3,8 p. C. Kalk.

Die Menge des Arseniks war nicht bestimmbar.

Das Resultat der Analyse war also:

Gold	0,0492
Zinnoxyd	0,69
Eisenoxyd	2,2
Bleioxyd	22,93
Talkerde	0,5
Kalk	3,8
Natron	5,796
Kali	6,7
Kieselerde	58,98
Arsenik	Spur
	101,6452.

LXXII.

Ueber die Farben der fein vertheilten undurchsichtigen Körper in durchfallendem Lichte.

Von

A. Dupasquier.

(*Journ. de Ph. et de Chim. III. Série. T. X. Juill.* 1846.)

Die Farbe des durch Blattgold fallenden Lichtes ist blau und man betrachtet diese dem Golde als eigenthümlich, da auch das beim Niederschlagen des Goldes fein vertheilte Gold dieselbe Farbe zeigt. Zufällige Beobachtungen einzelner Thatsachen liessen mich zuerst erkennen, dass dieses Phänomen nicht allein beim Golde stattfinde, und eine weitere Untersuchung zeigte, dass es überhaupt bei allen undurchsichtigen Körpern eintrete, sobald sie nur äusserst fein vertheilt sind und in einer Flüssigkeit, in einem farb-

losen Dampfe oder Gase suspendirt sind. Zu gleicher Zeit habe ich gefunden, dass dieses Phänomen unabhängig ist von der Beschaffenheit der Flüssigkeit, in welcher man die Fällung eines festen Körpers vornimmt, und dass es ebenfalls gleichgültig ist, welche Farbe der Körper selbst habe. Nur die Durchsichtigkeit, selbst die unvollständige, der festen suspendirten Körpertheilchen scheint diese Erscheinung nicht zu Wege zu bringen.

Bevor ich die Ursache dieser gleichartigen Färbungen aufsuche, ist es nöthig, die Beobachtungen und Versuche mitzutheilen, welche mich die Allgemeinheit dieser Erscheinungen kennen lehrten, um die Richtigkeit der Resultate daraus beurtheilen zu können.

Um die blaue Farbe erkennen zu können, muss man sich an einem etwas dunkeln Ort befinden, in welchen das zerstreute Licht ein wenig höher als der Kopf des Beobachters durch eine Oeffnung einfällt. Hält man nun ein Blättchen zwischen Auge und Licht, so bemerkt man die blaue Färbung mit mehr oder weniger Lebhaftigkeit und Reinheit, je nachdem die Dehnbarkeit des Metalles grösser oder geringer ist. Wenn man in der That diese Erscheinung beim Golde ausgezeichneter wahrnimmt als bei den übrigen Metallen, so liegt dieses darin, dass das Gold unter allen das dehnbarste ist und daher in viel feineren und gleichartigeren Blättchen hergestellt werden kann. Ich muss bemerken, dass die Farbe des Körpers selbst einige Modificationen dieser blauen Färbungen hervorbringt; gelbe, rothgelbe und rothe Körper theilen der Flüssigkeit, in welcher sie sich befinden, eine intensivere blaue Färbung mit als andere, es sind die complementären Farben mehr entwickelt. Es bringen ebenfalls die grauen Metalle und eisengrauen Metalllegirungen dieses intensive Blau hervor.

Die weissen Körper und die farblosen sind es endlich, welche diese Erscheinung im geringsten Maasse zeigen, es sind indessen die Fälle, wo sie sich auch bei diesen deutlich genug zeigt, so zahlreich, dass sie keine besondere Ausnahme zu machen scheinen.

I. *Versuche mit Metallblättchen.*

1) *Blattsilber.* Die blaue Färbung, welche Silberblättchen zeigen, ist zwar schwächer als die des Goldes, aber deutlich.

2) *Kupferblättchen.* Diese haben eine sehr ungleiche Dicke und einen nicht so durchgängigen Zusammenhang als die vorigen, sie geben daher auch weniger vollkommene Resultate als jene. Man findet aber Puncte, in welchen die blaue Färbung, wennschon sie mehr in's Schwarze sich zieht, vollkommen erkennbar ist. Man sieht an den dickeren Stellen die blaue Farbe des Metalles durch schwarze Flecken unterbrochen.

3) *Blättchen von Gold-Silber* zeigen die blaue Farbe sehr deutlich.

II. *Versuche mit pulverförmigen Metallen oder mit in einer Flüssigkeit chemisch gefällten Metallen.*

1) *Gefälltes Silber.* Wenn man in die Lösung von salpetersaurem Silber das unreine Wasserstoffgas leitet, so wie es sich aus Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, so wird das Silber ziemlich leicht reducirt und bleibt eine Zeit lang in der Flüssigkeit schwebend. In diesem Zustande lässt diese Flüssigkeit das Licht mit fast derselben blauen Farbe durchfallen als das Gold unter denselben Umständen.

2) *Gefälltes Quecksilber* zeigt, wenn man die Lösung des salpetersauren Quecksilbers mit unreinem Wasserstoffgase reducirt hat, dieselbe blaue Färbung, nur ein wenig schwächer.

3) *Gepulvertes Silber* zeigt, wenn man es in Wasser vertheilt und die feinern Theilchen nach Abzug der gröbern im Wasser schwebend erhalten werden, die Erscheinung sehr deutlich.

Wenn man überhaupt pulverförmige Körper anwendet und diese in Wasser vertheilt, so kann man die blaue Farbe anfangs gar nicht erkennen, indem der Durchgang des Lichtes anfangs verhindert ist. Erst nachdem die gröberen Theile zu Boden gefallen sind, tritt die Erscheinung ein. Es ist daher nöthig, die Körper möglichst fein zu pulvern. Auch darf man nicht eine zu grosse Quantität anwenden, weil sich das Pulver sonst auf die Gefässwände niederschlägt und so die Beobachtung stört. Häufig erzeugt dieser Absatz auf die Gefässwand selbst die blaue Farbe. Fällt ein Niederschlag in einer Flüssigkeit zu schnell zu Boden, so macht man sie durch Gummi oder Harze, die man, je nach der Natur der Flüssigkeit, darin löst, mehr consistent.

4) *Gepulvertes Antimon.* Vertheilt man dieses Metall in Wasser, so erscheint dieses im auffallenden Lichte grau und im

durchfallenden bläulich. Löst man in dem Wasser etwas Gummi, um die Metallpartikeln mehr schwebend zu erhalten, so tritt die Erscheinung lebhafter ein. Bei einem andern Versuche, bei welchem das Metall viel feiner gepulvert war, trat die blaue Farbe ebenfalls lebhafter ein.

5) *Gepulvertes Wismuth* zeigte die blaue Farbe sehr lebhaft. Als die Flüssigkeit nach einiger Zeit der Ruhe geschüttelt wurde, war die Farbe so intensiv als beim Golde.

6) *Gepulvertes Arsen* verhielt sich wie die vorigen.

III. *Versuche mit eisenfarbenen Metalllegirungen.*

1) *Schwefelantimon.* Blaue Färbung, fast so stark als die bei dem Metalle selbst.

2) *Braunstein*, 2) *Schwefelblei* und 3) *Arsenkobalt* von Tunaberg eben so.

IV. *Versuche mit rothen oder gelbrothen eta llkörpern.*

1) *Rothes Quecksilberoxyd.* Sehr deutlich blaue Farbe.

2) *Mennige*, dasselbe Resultat.

3) *Zinnober*, deutlich blaue Farbe.

4) *Eisenoxyd* (Englisch Roth), dem vorigen Resultate ähnlich.

5) *Zerstossener Blutstein*, sehr deutlich blau.

6) *Englische Bleiglätte*, deutlich blau.

7) *Kermes*, fast so blau als Gold.

8) *Manganoxyd*, eben so.

9) *Realgar*, so blau als Gold.

10) *Arsensaures Silberoxyd*, in geringer Menge gefällt, sehr merklich blau.

V. *Versuche mit gelben, sehr feinen Pulvern.*

1) *Massikot*, sehr merklich blau.

2) *Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd*, nicht sehr deutlich blau.

3) *Sublimirter Schwefel*, nicht zerrieben in Wasser vertheilt, nicht deutlich blau.

4) *Sublimirter Schwefel*, vorher zerrieben und in Wasser vertheilt, deutlicher blau.

5) *Gefällter Schwefel*, durch Stehenlassen einer Lösung von Schwefelwasserstoff an der Luft, sehr schön blau. (Diese Erscheinung erklärt ein von Fontan beschriebenes und an dem Schwefelwasser von Arriège) beobachtetes Phänomen, welches beim Zersetzen an der Luft eine blaue Farbe annimmt (Fontan *Rech. sur les eaux des Pyrén. p.* 49).

6) *Musivgold*, sehr deutlich blau.

7) *Gelber Ocher*, sehr deutlich blau.

8) *Chromsaures Bleioxyd*, ziemlich deutlich blau.

VI. *Versuche mit sehr fein vertheilten schwarzen Körpern.*

1) *Beinschwarz*, deutlich, aber schmuzig blau.

VII. *Versuche mit weissen und durchsichtigen Körpern.*

1) *Kalomel*, sehr deutlich blau.

2) *Zinnoxyd*, undeutlich blau.

3) *Kohlensaures Bleioxyd*, ziemlich deutlich blau.

Es zeigen ausserdem noch viele weisse oder durchsichtige Körper, selbst organische, z. B. Oxamid, diese blaue Färbung, indessen sehr schwach.

Ich beschliesse hiermit die Aufzählung meiner Versuche, wiewohl ich noch eine viel grössere Anzahl derselben angestellt habe, da sie zur Darlegung der Allgemeinheit dieser Erscheinung genügen werden, die man bisher nur dem Golde zugeschrieben hatte.

Die Frage, ob das blaue Licht allein im Stande ist, eine derartige Flüssigkeit zu durchdringen, oder ob dieses durch eine Art Refraction hindurch gelange, lasse ich dem Physiker zur Entscheidung. Es wäre darauf zu achten, ob diese Erscheinung sich nicht zur Erklärung der blauen Färbung der Seen und Gletscher benutzen liesse, welche bei ersteren vielleicht durch darin vertheilte feste Theilchen und bei letzteren durch die körnige Beschaffenheit bedingt sein könnte etc. . . . . Ich meinerseits behandelte dieselbe nur als Chemiker, um zu zeigen, dass diese blaue Färbung durch alle fein vertheilten undurchsichtigen Körper veranlasst werde.

LXXIII.

Ueber die Braunsteinprobe.

Von

A. Levol.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série, Juill.* 1846.)

(Auszug.)

Der Verfasser vervollständigt in Folgendem das früher in dieser Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 151 bekannt gemachte Verfahren. Die Methode, von der die Rede sein soll, knüpft sich an folgende Reactionen:


1) $MnO_2 + 2\,Cl\,H + 2Fe\,Cl = Mn\,Cl + 2HO + Fe_2Cl_3$.


2) $KO\,ClO_5 + 6Cl\,H = K\,Cl + 6HO + Cl_6$.

Betrachtet man nun zunächst den zu untersuchenden Braunstein als durchaus rein MnO_2 und wägt man davon eine Quantität ab, die unter dieser Voraussetzung 1 Litre Chlor mit Salzsäure entwickeln und daher 100 chlorometrischen Graden entsprechen müsste, so wird man, wenn man das aus der Probe reell entwickelte Chlor bestimmt, dessen Menge im Allgemeinen $= 100 - x$ finden. Man lässt dieses durch eine Eisenchlorürlösung absorbiren, welche so viel Eisenchlorür enthält, dass dadurch genau 1 Litre oder 100° Chlor gebunden werden können. Diese Lösung, nachdem sie $100 - x$ Chlor aufgenommen hat, wird mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali, die für jedes Gramm einem Grade entspricht, behandelt, so dass die davon zur vollständigen Ueberführung in Chlorid angewandte Menge ebenfalls $= x$ ist und durch einfache Subtraction den Braunsteingehalt erkennen lässt.

Hat ein Braunstein z. B. 8,4 Grm. dieser Lösung von chlorsaurem Kali erfordert, so erhält man den Gehalt an reinem Braunstein aus folgender einfachen Betrachtung:

Braunsteingehalt + x Grm. Lösung von chlorsaurem Kali
= 100 Chlorgraden

x oder durch chlorsaures Kali angezeigte Grade = 8,4°

Differenz oder gefundener Braunsteingehalt = 91,6°.

Man muss hier, wie in allen solchen Versuchen, wo man den Punct, wo ein Zusatz anfängt vorherrschend zu werden, erkennen muss, durch ein Mittel den Ueberschuss wahrnehmbar machen. Der Verf. wendet dazu das im Handel vorkommende Reagenzpapier an und vermehrt den unmittelbar gefundenen Gehalt um 0,5°, so dass diese Correction im obigen Beispiele 91,6° + 0,5° = 92,1° wird. Der Verfasser zieht es jetzt vor, die Lösung des chlorsauren Kali's zu messen, während er früher angegeben hatte, dass man diese wägen solle.

Will man nun ferner den Braunstein in Beziehung auf die Menge Salzsäure prüfen, die er erfordert, um eine gewisse Menge Chlor zu liefern, um zu erfahren, wie viel Salzsäure derselbe durch seine Beimengungen unnützerweise verbraucht, so ist unter den verschiedenen Verfahrungsweisen, die man dazu vorgeschlagen hat, die einfachste wohl noch diejenige, bei welcher man prüft, wie viel Marmor eine bekannte Menge Braunstein und eine ebenfalls bekannte Menge Salzsäure, nachdem sie erhitzt worden und die flüchtigen Producte gesammelt und dem Gemisch wieder hinzugefügt wurden, aufzulösen vermag. Allein diese Methode ist dadurch fehlerhaft, dass der Marmor die Eisenoxydsalze fällt, die sich immer beim Mangan finden. Nach den folgenden Betrachtungen sucht der Verf. diese Uebelstände zu beseitigen. Nach Dalton concentrirt sich eine Salzsäure beim Kochen, wenn sie weniger als 1,094 Dichte hat, und destillirt bei 100° unverändert mit diesem spec. Gewicht. Man verdünnt die concentrirte Salzsäure daher mit ihrem gleichen Gewichte Wasser, wodurch sie sich jener Dichtigkeit nähert, die durch Verbindung mit dem Braunstein noch vermindert wird. Beim Kochen dieser so verdünnten Säure mit Braunstein erhielt der Verfasser eine Flüssigkeit als Destillat, welche 0° B. zeigte und somit keine Salzsäure in merklicher Menge mit übergerissen hatte. Das Verfahren, die Menge Salzsäure zu bestimmen, welche eine Braunsteinprobe bedarf, besteht nun darin, dass man diese Salzsäure, die man ohne Säureverlust kochen kann, mit Braunstein und Zusatz von metallischem

Kupfer kocht, um das Eisen in Oxydul zu verwandeln und dadurch nachher die Fällung des Eisens durch kohlensauren Kalk zu verhüten. Man kocht in einem Kolben, der durch einen Kork, durch welchen ein Rohr geht, verschlossen ist, giesst die Flüssigkeit, wenn sie farblos geworden ist, aus, verdünnt sie mit Wasser, wodurch sie zugleich abkühlt, und sättigt mit Kreide, von einer gewogenen Menge derselben, so dass der Rest derselben, wenn man ihn wiederum gewogen hat, die verbrauchte Menge angiebt. Man kann demnach leicht in einem Braunstein den wirklichen Gehalt desselben und eben so die Menge Salzsäure, die durch diesen und durch die lösliche Gangart, die er enthält, verbraucht wird, bestimmen.

LXXIV.

Notiz über die Säure für die Probirnadeln.

Von

A. Levol.

(*Journ. de Ph. et de Chim. III. Série, Tom. X. Juill.* 1846.)

Man verdankt Vauquelin die Ausmittelung der Beschaffenheit des Königswassers, welches man in der Goldprobirkunst anwendet. Von verchiedenen Seiten ist diese Flüssigkeit mit Unrecht allgemein zur Goldprobe benutzt, während Vauquelin sie nur für die französischen Bijouteriewaaren, d. h. für Legirungen, die ungefähr 750 Tausendtel Gold enthalten, vorgeschlagen hat. Die Erfahrungen haben gelehrt, dass Goldwaaren von diesem, und um so mehr die von einem grösseren Gehalt an Gold, nicht von der Probeflüssigkeit angegriffen werden, welche dagegen schlechteres Gold angreift und auf dem Probirstein nur einen braunen glanzlosen Strich hinterlässt. Das Verhältniss, in welchem diese Probeflüssigkeit gemischt wird, ist nach Vauquelin folgendes:

Salpetersäure von 1340 (Wasser = 1000) Dichtigkeit	98	Theile
Salzsäure von 1173	2	„
Wasser	25	„

Dieses Gemisch lässt sich nicht allein für die Goldproben, sondern auch für die Probe des silberhaltigen Argentans anwenden; man erhält auf dem Probirstein sogleich einen weissen Strich von Chlorsilber, während bei Abwesenheit von Silber der Strich vollständig verschwindet. Versuche lehrten, dass das von Vauquelin angegebene Verhältniss unverändert beibehalten werden könne, nur macht es dem Probirer Schwierigkeiten, eine so starke reine Salpetersäure zu verwenden. Da diese doch verdünnt werden muss, so versuchte ich, dasselbe Gemisch durch Anwendung einer verdünnteren Säure herzustellen; ich bestimmte die Dichtigkeit einer Salpetersäure, die nach dem oben angegebenen Verhältniss von 98 Theilen derselben von 1340 Dichtigkeit oder 37° Beaumé und 25 Theilen Wasser gemischt war. Die Dichte dieses Gemisches fand sich = 1,274 für Wasser = 1.

Man kann sich daher eine solche Probeflüssigkeit bequemer durch Anwendung einer Salpetersäure von dieser Dichte, welche 31° Beaumé entspricht, und einer Salzsäure von 1,173 Dichte oder 21° Beaumé verschaffen. Die Vorschrift dazu ist folgende:

Salpetersäure von 31° nach Beaumé	125	Theile,
Salzsäure von 21°	2	„

Dieses Verhältniss liefert demnach dieselbe Probeflüssigkeit, die Vauquelin angegeben hat, und der Probirer kann sich dieselbe leichter verschaffen, da er stets im Besitz einer Salpetersäure von 32° B. ist.

LXXV.

Specifisches Gewicht der Kieselerde.

Hr. Graf Schaffgotsch hat (Poggend. Ann. der Chem. u. Phys. Bd. LXVIII, St. 1) eine Reihe von Bestimmungen des spec. Gewichtes der Kieselerde bekannt gemacht. Es wurde dabei gefunden, dass geglühter Opal und auf chemischem Wege abgeschiedene Kieselerde viel leichter sind als Quarz, und dass das spec. Gewicht des ersteren, nachdem es bis zur Entfernung seines gan-

zen Wassergehaltes geglüht wurde, weit unter dem der chemisch dargestellten Kieselerde liegt, und dass dasselbe bei fortgesetztem Glühen ohne Aenderung des absoluten Gewichtes fortwährend steigt, bis es mit dem der letzteren Kieselerde zusammenfällt. Die spec. Gewichte der Kieselerde verschiedener Modificationen und aus verschiedenen Mineralien abgeschiedener sind folgende:

I. *Quarz und Sandstein.*

1) Zwei Quarzkrystalle	2,652	bei 15°
2) Krystallbruchstücke	2,661	„ 14,5°
3) andereKrystallbruchstücke,geglüht	2,647	„ 14,0°
4) geglühtes Quarzpulver	2,655	„ 11,0°
5) dasselbe	2,649	„ 11,0°
Mittel aus diesen 5 Versuchen	2,653	„ 13,0°
6) geglühtes Sandsteinpulver	2,653	„ 13,0°.

II. *Chemisch dargestellte Kieselerde.*

7) Aus Natrolith	2,22	bei 13,0°
8) aus Analcim	2,21	„ 12,5°
9) aus Analcim	2,21	„ 12,0°
10) aus Analcim	2,19	„ 12,5°
11) dieselbe abermals gewogen	2,19	„ 12,0°
12) aus Quarz	2,19	„ 15,0°
13) andere aus Quarz	2,23	„ 11,0°
14) aus Kacholong	2,19	„ 11,0°
15) aus Hyalith	2,21	„ 12,5°
Mittel der 9 Versuche	2,20	„ 12,5°.

III. *Opalartige Mineralien.*

16) Geglühter Schwimmkiesel	2,30	bei 30,5°
17) derselbe anderer Bereitung	2,28	„ 12°
18) Schwimmkiesel, mit Salzsäure gereinigt, anhaltend schwach geglüht	1,97	„ 14,5°
19) desgl. 4 Stunden lang geglüht	1,98	„ 14,5°
20) Geyseritpulver, heftig geglüht	1,99	„ 12,5°
21) dasselbe noch ¾ St. geglüht	2,02	„ 12,5°
22) desgl. noch 3 Stunden geglüht	2,11	„ 12,5°

23) desgl. noch eine Stunde im Windofen geglüht	2,22	bei 12,5°
24) nicht geglühter Kacholong, Stücke	1,97	„ 14,0°
25) geglühter Kacholong	1,82	„ 14,0°
26) derselbe in Terpentinöl gewogen	1,82	„ 12,0°
27) derselbe	1,84	„ 14,0°
28) derselbe	1,81	„ 11,5°
29) Hyalith von Z., ungeglühte Stücke	2,18	„ 10°
30) derselbe in Stücken, 2 Stunden lang geglüht, mit Wasser übergossen und in's Vacuum gebracht	1,95	„ 12°
31) desgl. gepulvert und geglüht	2,04	„ 12°
32) desgl. im Windofen noch 1 Stunde geglüht	2,20	„ 13,5°
33) Hyal. von W., ungeglühte Stücke	2,16	„ 14,0°
34) desgl. andre Stücke	2,15	„ 12,0°
35) derselbe, geglühte Stücke	1,39	„ 14,5°
36) voriger gepulvert	1,39	„ 14,5°.

In den beiden letzten Versuchen war die Luft nicht mittelst der Luftpumpe, sondern nur durch anhaltendes Schütteln entfernt worden.

Hyalith von Waltsch, in Stücken geglüht, mit Wasser übergossen und auf 12 Stunden in's

37) Vacuum gebracht	1,34	bei 11,0°
38) desgl. gepulvert	1,44	„ 11,0°
39) voriger wieder geglüht	1,50	„ 11,0°
40) Hyalith von Waltsch, eine neue Quantität gepulvert und dann geglüht	1,80	„ 11°
41) der vorige im Windofen $\frac{9}{4}$ Stunden geglüht	2,01	„ 12,5°

LXXVI.

Ueber den angeblichen Thonerdegehalt einiger Pflanzenaschen.

Von

Dr. **W. Knop.**

Für phanerogamische Pflanzen ist wohl das Resultat der neueren Untersuchungen, dass in denselben die Thonerde nicht vorkommt, allgemein als gültig angenommen. Sie erscheint bis jetzt nur noch angeblich in einigen Flechtenaschen.

Die Asche der sehr sorgfältig gewaschenen *Cetrar. islandica* gab bei den Untersuchungen, die Schnedermann und ich darüber anstellten, stets Thonerde zu erkennen. Eben so giebt Thomson (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 257) in den von ihm untersuchten Flechten dieselbe an. Der Umstand aber, dass die Flechten an ihrer Basis in Röhren verwachsen, dass ferner stets ein sehr bedeutendes Volumen derselben erforderlich ist, um eine zur Untersuchung genügende Menge Asche zu bekommen, und endlich der Umstand, dass die von uns untersuchte Flechte auf Granitboden gesammelt war, veranlasste uns, die Frage, ob die gefundene Thonerde der Flechte angehöre, mit besonderer Strenge in's Auge zu fassen. Wir schnitten von ausgesuchter grossblättriger obengenannter Flechte alle unteren rinnenförmigen Theile ab und konnten aus der sehr sorgfältig gewaschenen Flechte nach dieser Vorsichtsmaassregel keine Thonerde mit Sicherheit nachweisen, die wir, wie ich Bd. XXXVIII, S. 46 angegeben habe, früher gefunden hatten. Wenn schon wir Thomson's Angaben nicht weiter geprüft haben, so möchte der von ihm angegebene Thonerdegehalt vielleicht ebenfalls nur durch mechanisch eingeschlossene Bodentheilchen zu erklären sein, und die Thonerde wohl überhaupt nicht von den Pflanzen aufgenommen werden.

LXXVII.

Ueber die Anilide.

Von

Gerhardt.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Juillet* 1846.)

(Auszug.)

(Schluss der S. 306 abgebrochenen Abhandlung.)

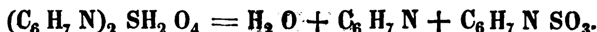
Es ist bereits S. 300 von der Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Oxanilid die Rede gewesen und eine Substanz erwähnt worden, die sich dabei bildet und mit dem Namen Sulphanilsäure bezeichnet wurde.

Man erhält diesen Körper auch bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Formanilid und durch Einwirkung der Hitze auf schwefelsaures Anilin. Man kann zu seiner Darstellung das Gemenge von Oxanilin und Formanilin, welches man bei Behandlung des oxalsauren Anilins in der Hitze erhält, benutzen, man bringt es in Schwefelsäure, so dass es damit einen dicken Brei bildet, und erwärmt vorsichtig so lange, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Der Rückstand schwärzt sich nicht, wenn man aufmerksam arbeitet, und es entwickelt sich dabei Kohlenoxyd und Kohlensäure. Hierauf giesst man die Masse in eine Schale aus und lässt sie an feuchter Luft stehen; sie wird dadurch fest und krystallinisch. Die Krystalle weicht man in kaltem Wasser auf, wäscht sie damit und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Ein weniger vortheilhafter Weg, die Sulphanilsäure darzustellen, liegt in der Anwendung von Anilin und eines geringen Ueberschusses von Schwefelsäure; man verdampft das Gemenge bis zur Trockne und erhitzt, bis sich kein Anilin mehr entwickelt. Da das schwefelsaure Anilin aber nicht schmilzt, so verkohlen die untern Schichten häufig früher, als die oberen eine Einwirkung erfahren haben.

Die letztere Entstehungsweise ist indessen eben so einfach als die bereits erklärte aus dem Oxanilin und Formanilin. Behan-

delt man geringe Mengen des schwefelsauren Anilins in der Hitze, so bildet sich nur Wasser und Anilin und die Umwandlung geschieht ganz vollständig. Man hat:



$$(C_6 H_7 N)_2 SH_2 O_4 = H_2 O + C_6 H_7 N + C_6 H_7 N SO_3.$$

Auf die eine oder die andere Art erhalten, stellt die Sulphanilsäure grosse rhombische glänzende Blättchen dar. Sie ist sehr sauer und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. In Wasser ist sie wenig löslich, Weingeist löst noch weniger davon.

Folgendes sind die Resultate der Analysen:

I. 0,368 Säure, bei 100° getrocknet, gaben 0,566 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

II. 0,371 Säure anderer Bereitung gaben 0,572 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

III. 0,406 gaben 0,164 Wasser.

IV. 0,383 gaben 0,525 schwefelsauren Baryt.

V. 0,323 gaben 25 Cb. C. Stickstoff bei 22° und 756 Mm.

Die Säure krystallisirt ohne Wassergehalt und liefert mit Natronkalk nicht mehr Ammoniak als die übrigen Anilsalze.

Die oben angegebenen Data führen zu folgender Vergleichung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,9	42,0	„	„	„	41,6
Wasserstoff	4,4	4,3	4,3	„	„	4,1
Stickstoff	„	„	„	8,6	„	8,0
Schwefel	„	„	„	„	18,9	18,5
Sauerstoff	„	„	„	„	„	27,8
						100,0,

wobei die berechneten Zahlen aus der Formel $C_6 H_7 N SO_3$ abgeleitet sind.

Der Gehalt an Kohlenstoff ist dabei ein wenig zu gross ausgefallen, es rührt dieses von schwefliger Säure her, die sich zugleich mit entwickelt hat; sie findet übrigens eine Controle in ihrer Bildungsweise und in ihren Reactionen.

Sie hat sehr ausgezeichnete Eigenschaften; sie wird durch Zusatz von Mineralsäuren in feinen Nadeln aus der Lösung ihrer

Salze abgeschieden. Die Lösung der Säure in Wasser wird durch Chromsäure ohne Fällung braunroth gefärbt, während die eines Anilinsalzes dadurch einen blauschwarzen, in's Kupferfarbene ziehenden Niederschlag fallen lassen.

Wässriges Chlor färbt die Sulphanilsäure blass carminroth, aber diese Farbe geht allmählig in Rothbraun über, so wie die von der Chromsäure.

Brom verhält sich anders damit; es giebt, so sehr man auch die Lösung der Säure verdünnen mag, eine milchige Flüssigkeit und setzt nach einiger Zeit einen weissen perlmutterglänzenden Niederschlag ab.

Mit Natronkalk erhitzt, liefert die Sulphanilsäure reines Anilin und schwefelsaures Salz.



$$C_6 H_7 N SO_3 + (K H) O = S (K H) O_4 + C_6 H_7 N.$$

Salpetersäure greift die Sulphanilsäure in der Kälte nicht an; erhitzt man aber, so entwickelt sich viel Gas und es erzeugt sich eine dunkelrothe Flüssigkeit. Diese lieferte aber durch Absatz nur eine harzige Masse ohne Krystalle.

Wenn man die Krystalle der Sulphanilsäure erhitzt, so entwickelt sich zuerst ein wenig hygroskopisches Wasser, dann schweflige Säure und ein Oel, welches beim Erkalten strahlig krystallinisch wird; dann verkohlen die Krystalle, ohne zu schmelzen, und behalten ihre Form bei.

Die strahlige Masse löst sich leicht in Wasser, die Auflösung ist sauer und hat den Geruch von schwefliger Säure. Wenn man ein wenig erwärmt, verschwindet der Geruch und die Flüssigkeit giebt ferner einen in Salzsäure auflöslichen Niederschlag; mit Barytsalzen trübt sie sich durch Kali, indem Anilin frei wird, entwickelt mit Schwefelsäure schweflige Säure und lässt mit Chromsäure und Chlorcalcium Anilin erkennen.

Es zersetzt sich daher die Sulphanilsäure durch die Hitze in Kohle, schweflige Säure und ein Oel, welches sich in Berührung mit Wasser in schwefligsaures Anilin verwandelt.

Sulphanilsaures Natron. Man erhält dieses Salz durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit Sulphanilsäure. Das Salz setzt sich beim freiwilligen Verdampfen in schönen achteckigen Tafeln ab und kann durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden.

Das sulphanilsaure Natron ist in Aether unauflöslich, löst sich aber in siedendem Weingeist und setzt sich beim Erkalten daraus in weissen Nadeln ab. Aether fällt die Weingeistlösung in Flocken.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ergiebt sich aus folgenden Analysen:

I. 0,318 bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,431 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

II. 0,339 gaben 0,420 schwefelsauren Baryt.

III. 0,427 gaben 0,157 schwefelsaures Natron.

IV. 0,5465 Krystalle verloren im trocknen Luftstrome 0,0815 = 14,8 Procent Wasser.

Hieraus erhält man folgende procentische Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	36,9	„	„	36,9
Wasserstoff	3,2	„	„	3,1
Schwefel	„	17,0	„	16,5
Natrium	„	„	11,4	11,7.

Die berechneten Zahlen sind aus der Formel (C_6 [H_6 Na] NSO_3) abgeleitet.

Das sulphanilsaure Natron ist sehr löslich in Wasser. Die achteckigen Tafeln enthalten 1 Aeq. Wasser, die Rechnung erfordert 14,5, während der Versuch 14,8 gegeben hatte.

Beim Erhitzen in einem Glasrohre schmilzt das getrocknete Salz, giebt dann Wasser ab, bräunt sich und entwickelt unter Aufblähen übelriechende entzündliche Dämpfe; zu gleicher Zeit verdichtet sich ein braunes Oel, welches Anilin enthält.

Sulphanilsaures Kupferoxyd. Die Sulphanilsäure wirkt schwer auf Kupferoxyd und leicht auf Kupferoxydhydrat ein. Die conc. Lösung ist grün und setzt beim Erkalten kleine dunkelgrüne Prismen ab, die im trocknen Zustande fast schwarz aussehen. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° nicht verlieren. Erhitzt man diese Krystalle weiter, so färben sie sich gelb und geben Wasser ab; löst man sie darauf in Wasser, so nehmen sie ihre grüne Farbe wieder an, sie stellen daher das wasserfreie Salz dar.

Beim Glühen bläht sich das sulphanilsaure Kupferoxyd wurmförmig auf.

I. 0,375 im Wasserbade getrocknetes Salz liessen beim Glühen und Behandeln mit Salpetersäure 0,110 Kupferoxyd = 16,2 Procent.

Hieraus erhält man:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	30,5	„	30,0
Wasserstoff	4,2	„	4,2
Kupferoxyd	„	13,0	13,3.

Die Formel C_8 (H_8 Cu) N SO_3 + 2 Aq. erfordert die angeführten berechneten Resultate.

Sulphanilsaures Ammoniak. Die Sulphanilsäure löst sich leicht in Ammoniak. Durch freiwilliges Abdampfen erhält man aus der Lösung feine rechtwinklige Tafeln von starkem Glanze.

Bei starkem Erhitzen giebt es schweflige Säure und dasselbe Oel wie die Sulphanilsäure.

0,405 bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,546 Kohlensäure und 0,198 Wasser, oder:

Kohlenstoff	37,6
Wasserstoff	5,4.

Die Formel C_6 H_7 N SO_3, NH_3 erfordert 37,8 Kohle und 5,3 Wasserstoff.

Der sulphanilsaure Baryt entsteht leicht durch kohlensauren Baryt und Sulphanilsäure, in rechtwinkligen, in Wasser löslichen Prismen.

Sulphanilsaures Silberoxyd erhält man auf ähnliche Weise, indessen scheint dabei ein Theil des Salzes reducirt zu werden.

Die Sulphanilsäure löst sich sehr leicht in Wasser, welches mit Anilin beladen ist; die in der Hitze gesättigte Lösung erstarrt zu Krystallen. Diese Krystalle scheinen nur Sulphanilsäure zu sein und in der Mutterlauge finden sich noch Krystalle von der Form des Rose'schen wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks. Wasserfreie Schwefelsäure verkohlt das Anilin, selbst wenn man die Mischung abkühlt.

Der Schluss der Abhandlung enthält noch folgende Mittheilungen über zwei Anilinsalze.

Anilin - Chloromercurat.

Man erhält nach Hofmann durch Vermischen von Quecksilberchlorid mit Anilin in weingeistiger Lösung eine Verbindung von folgender Zusammensetzung:



$$2C_6 H_7 N + 3 Hg_2 Cl_2.$$

Diese Formel ist sehr ungewöhnlich und noch nicht bei Alkaloïden mit Sublimat vorgekommen. Man kannte bisher nur das Verhältniss von 1 : 1, 2 : 1 und 1 : 2 unter den Aeq. von Anilin und Quecksilbersalz.

Fällt man nun das in Weingeist gelöste Anilin durch Sublimat in der Weise, dass nicht alles Anilin ausgefällt wird, so erhält man zuerst einen weissen perlmutterglänzenden Niederschlag; filtrirt man diesen ab und setzt man von Neuem Sublimat hinzu, so fällt ein Niederschlag, der nicht mehr dasselbe Ansehen hat; er setzt sich auf's Glas in nadelförmigen Krystallen ab und die Masse des Niederschlages erscheint körnig. Kocht man diesen zweiten Niederschlag mit Weingeist, so wird er orangegelb, die Flüssigkeit hat auch eine gelbe Farbe und setzt ein Gemenge von farblosen und von orangefarbenen Krystallen ab.

Sublimat fällt also aus der Lösung, je nachdem es im Ueberschuss angewandt wird oder nicht, in verschiedener Verbindung. Um ein constantes Salz zu erhalten, muss man des Anilin nicht ganz ausfällen. Der Kohlenstoff in einem solchen Producte betrug 31,2 Procent, welches, der dem Nicotin-Chloromercurate nachgebildeten Formel $(C_6 H_7 N_2) Hg_2 Cl_2$ zufolge berechnet, = 31,6 sein müsste.

Schon bei 60° erleidet dieses Salz einen Anilinverlust und somit eine geringe Zersetzung; es kann nicht, ohne eine gelbliche Farbe zu erhalten, geschmolzen werden.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Anilin.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt aus der Anilinlösung einen grünen Niederschlag, der noch nicht analysirt ist. Man erhält diese Verbindung rein, wenn man zu in Wasser vertheiltem Anilin, wozu man ein wenig Weingeist gesetzt hat, schwefelsaures Kupferoxyd in verdünnter Lösung hinzufügt.

Dieses Salz ist sehr constant; hat man es im Wasserbade getrocknet, so kann man es ohne Aenderung mit Wasser auswaschen, nur heisses Wasser zersetzt es.

I. 0,545 bei 100° getrocknetes Salz liessen beim Glühen 0,128 Grm. Kupferoxyd.

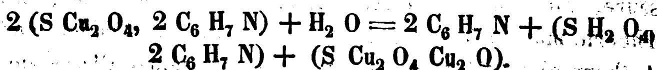
II. 0,628 gaben 0,144 Kupferoxyd.

Man hat hiernach:

	I.	II.	Mittel.	Berechnet.
Kupfer	18,7	18,3	18,5	18,5.

Das berechnete Resultat ist aus der Formel $(C_6 H_7 N)_2 S Cu_2 O_4$ abgeleitet.

Dieses Salz löst sich nicht in der wässrigen oder weingeistigen Lösung des Anilins; wenn man erwärmt, so wird die Flüssigkeit wie das Salz in der Farbe verändert. Im Glasröhrchen erhitzt, entwickelt es nicht eher Wasser, als bis es verkohlt. Führt man diese Operation in einer Retorte aus, so gehen Dämpfe von Anilin über, das Wasser beladet sich mit schwefelsaurem Anilin und es setzt sich ein überbasisches Kupferoxydsalz ab. Die Zersetzungsweise durch Wasser ist folgende:



$$2 (S Cu_2 O_4, 2 C_6 H_7 N) + H_2 O = 2 C_6 H_7 N + (S H_2 O_4, 2 C_6 H_7 N) + (S Cu_2 O_4 Cu_2 O).$$

Die neue Verbindung ist nicht ein Doppelsalz, es ist ein Körper von demselben chemischen Typus als das schwefelsaure Anilin.

$SH_2 O_4, 2C_6 H_7 N$, schwefelsaures Anilin.
$S Cu_2 O_4, 2C_6 H_7 N$, neues Salz.

Es ist schwefelsaures Anilin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch zwei Aeq. Kupfer ersetzt sind.

Es existirt eine ähnliche Ammoniakverbindung, sie wurde von Kane analysirt und erscheint als ein apfelgrünes Pulver, das durch Wasser im Ueberschuss zersetzt wird und schwefelsaures Ammoniak, freies Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd bildet. Diese Verbindung entspricht dem neutralen schwefelsauren Kupferoxyde.

$SH_2 O_4, 2NH_3$, schwefelsaures Ammoniak.
$SCu_2 O_4, 2NH_3$, die Verbindung von Kane.

Wenn man berücksichtigt, dass die Alkaloïde sich nicht allein mit Säuren, so wie mit allen Arten von Metallsalzen, mit Chloriden, salpetersauren Salzen etc. vereinigen, so findet man eine Verschiedenheit zwischen den Metalloxyden und jenen. Die Alkaloïde und das Ammoniak, welches deren Typus ausmacht, vereinigen sich einfacher Weise mit Salzen ohne Wasseraustritt.

Aus dieser Anilinkupferverbindung kann man bei einer sehr erhöhten Temperatur sulphanilsaures Salz darstellen. Es entwickeln sich Anilindämpfe, und wenn man nachher die Masse in Wasser ausbreitet, so zeigt Chromsäure durch die charakteristische rothe Färbung die Gegenwart der Sulphanilsäure darin an.

Es entspricht das Oxanilid $C_{14} H_{12} N_2O_2$ dem Oxaläther und dem Oxamid.

„ „ das Formanilid $C_7 H_7 NO$ dem Ameisenäther,

„ „ das Benzanilid $C_{13} H_{11} NO$ dem Benzoëäther und Benzamid.

„ „ die Sulphanilsäure $C_6 H_7 SO_3$ der Schwefelsäure, sie ist wie diese einbasisch. Man sieht, welcher Theorie man auch folge, dass die Anilide den Amiden und den Aethern gleichartig erscheinen und zu derselben Classe von Körpern gehören müssen. Gewiss wird man in der Folge noch Conide, Chinide, Cinchonide etc. entdecken.

LXXVIII.

Oxypikrinsäure und Styphninsäure identisch.

Unter dem Namen Oxypikrinsäure habe ich ein Oxydationsproduct der Euxanthinsäure durch Salpetersäure beschrieben *), welches sich in seinen Eigenschaften sehr der Pikrinsäure nähert, sich aber in seiner Zusammensetzung von der krystallisirten Pikrinsäure durch 2 Aeq. Sauerstoff unterscheidet, welche die Oxypi-

*) D. Journ. Bd. XXXVII, S. 409.

krinsäure mehr enthält. R. Böttger und H. Will *) haben so eben dieselbe Säure in einer Abhandlung „über eine neue, der Pikrinsäure nahestehende Säure" unter dem Namen *Styphninsäure* beschrieben. Sie erhielten dieselbe durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene sog. Gummi- oder Schleimharze (Ammoniak, Asa foetida), so wie auf die wässrigen Extracte von Fernambuk-, Sandel- und Gelbholz. Am Schlusse ihrer Arbeit bemerken die Verf., welchen meine Abhandlung erst zukam, als die ihrige schon dem Drucke übergeben war, dass sie die Styphninsäure mit der Oxypikrinsäure für identisch halten, obwohl die Beschreibung der Eigenschaften der Oxypikrinsäure von der der Styphninsäure in mehreren Puncten abweiche. Ich habe durch die Güte des Hrn. Prof. Böttger eine kleine Probe der Styphninsäure erhalten. Die Vergleichung derselben mit meiner Oxypikrinsäure hat mir die Identität beider Säuren vollkommen ausser Zweifel gesetzt. Die Verschiedenheiten zwischen meiner Beschreibung der Oxypikrinsäure und der der Styphninsäure der Herren Böttger und Will sind nicht wesentlich. Einige Unvollkommenheiten meiner Beschreibung haben ihren Grund darin, dass mir bei der Kostbarkeit des Materials, woraus ich sie darstellte, nur sehr kleine Mengen der Säure zu Gebote standen und ich Mühe hatte, die zur Ermittelung ihrer wesentlichsten Verhältnisse erforderlichen Mengen zu gewinnen. Uebrigens finde ich nur zwei Abweichungen in unsern Beschreibungen, von denen die eine offenbar auf einem Druck- oder Schreibfehler beruht. Es betrifft dieselbe die Löslichkeit der Säure. Ich habe zuerst angegeben, dass die Oxypikrinsäure schwerlöslicher ist als die Oxalsäure, von welcher man sie deshalb durch Umkrystallisiren trennen kann. Wenn es dann S. 410 weiter heisst: „Die Oxypikrinsäure löst sich in reinem Wasser ziemlich *leicht*, reichlicher in heissem als in kaltem etc.", so muss es allerdings statt *leicht* heissen: *schwer*, wie sich ziemlich deutlich aus dem folgenden Satze ergiebt, in welchem die grosse Unlöslichkeit der Säure in sauren Flüssigkeiten, selbst im Sieden, erwähnt ist.

Ich habe später die Löslichkeit genauer untersucht. 16,71 Grm. einer bei 25° C. gesättigten Lösung hinterliessen 0,160 Grm.

---

*) Annalen der Ch. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 273. (Juniheft.)

Säure. 100 Wasser lösen demnach 0,96 Säure bei der angegebenen Temperatur. Nach den Herren B. und W. bedarf ein Theil Styphninsäure bei 62° 88 Theile Wasser zur Lösung.

Eine wesentlichere Verschiedenheit findet sich bei Angabe des Geschmackes der Säure. Ich habe angegeben, dass die Lösung der Säure einen intensiv bittern Geschmack besitze. Dagegen bemerken die Herren B. und W.: „Sie schmeckt weder *bitter* noch sauer, sondern etwas adstringirend.“

Es ist möglich, dass ich früher keine ganz reine Säure gekostet habe, allerdings finde ich den Geschmack der reinsten Probe, welche ich noch von meiner Säure besitze, mehr zusammenziehend als bitter, jedoch mit einem sehr kratzenden bittern Nachgeschmacke, welcher sehr lange im Gaumen anhält. Denselben Geschmack besitzt nach meinem Urtheile und dem mehrerer anderer Personen, welche ich die Säure kosten liess, die von Hrn. Böttger erhaltene Styphninsäure.

Andere Verschiedenheiten finde ich in den Beschreibungen der beiden Säuren nicht.

Die Zusammensetzung der Styphninsäure und ihrer Salze stimmt ganz mit der der Oxypikrinsäure überein, in der Berechnung aber weichen die Herren B. und W. darin von mir ab, dass sie die krystallisirte Säure, obwohl sie die Säure als zweibasisch erkennen, durch $C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15} + HO$ ausdrücken, während ich glaube, die Formel $C_{12}\ H\ N_3\ O_{14} + 2\ HO$ annehmen zu müssen. Das zweibasische Ammoniaksalz scheint mir die Frage vollkommen zu entscheiden, es ist nach meiner Berechnung $C_{12}\ H\ N_3\ O_{14} + 2\ NH_3\ O$, während nach der Annahme der Herren B. und W. das zweite Aequivalent der Base nicht in der Form von Ammoniumoxyd, sondern von Ammoniak in dem Salze enthalten sein würde, was wohl schwerlich angenommen werden kann. Die einzige wesentliche Verschiedenheit zwischen meinen Angaben über die Zusammensetzung der Säure und denen der Herren B. und W. findet sich bei dem Silbersalze, für welches sie die Formel $C_{12}\ H_2\ N_3\ O_{15} + 2\ AgO + HO$ geben, während dasselbe nach meinen Bestimmungen des Silberoxydgehaltes wasserfrei zu sein schien $= C_{12}\ H\ N_3\ O_{14} + 2\ AgO$. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass wir verschiedene Salze untersucht haben, und dass das Silbersalz sowohl wasserhaltig als wasserfrei erhalten werden kann.

Das Bleisalz fanden die Verf. eben so zusammengesetzt, wie ich es

bei der Oxypikrinsäure angegeben hatte. Es enthält 4 At. Bleioxyd. Sie fanden, dass es bei starkem Drucke explodirt. B. und W. haben ausserdem eine grosse Anzahl Salze der Säure genauer untersucht. Die Oxypikrinsäure hat durch die Arbeit der Herren B. und W. ein sehr erhöhtes Interesse gewonnen, in sofern sie nun als ein allgemeines Zersetzungsproduct vieler organischer Stoffe erscheint.

Als das beste Material zur Gewinnung der Säure bezeichnen die Verf. das im Handel vorkommende Fernambukholzextract, welches ihnen über $18\frac{1}{2}$ p. C. Säure lieferte. Ich muss dabei bemerken, dass ich auch aus Blauholzextract, wie es im Handel vorkommt (Fernambukholzextract habe ich nicht versucht), eine kleine Menge Oxypikrinsäure, neben sehr viel oxalsaurem Kalk, erhalten habe.

Erdmann.

LXXIX.

Ueber die Zusammensetzung des Gases, welches das Meerwasser zu verschiedenen Tageszeiten absorbirt enthält.

Von

B. Lewy.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. Mai* 1846.)

Schon früher hat Morren nachgewiesen, dass das Meerwasser ein Gas absorbirt enthält, dessen Zusammensetzung zu verschiedenen Tageszeiten variirt, und dass die Menge desselben, die in 4,5 Litern enthalten ist, zwischen 29,7 und 53,6 Cb. C. schwankt. Für das Wasser der Lachen ist diese Differenz nach Morren noch grösser, sie liegt zwischen 20,78 und 76,04 Cb. C. Der Verfasser hat ähnliche Versuche angestellt, und um die Resultate mit jenen vergleichen zu können, dieselben Methoden befolgt.

Gas aus dem Meerwasser.

Das Wasser wurde zwar meistens in der Nähe der Küsten, aber zur Zeit der Fluth aufgenommen, um es möglichst homogen zu bekommen. Es zeigte sich dabei ohnehin, dass sich das unmittelbar an der Küste aufgenommene Wasser eben so verhielt als

das in einer Entfernung von 4 — 5 Lieues geschöpfte. Nach einigen vorläufigen Versuchen, durch welche dieses ausgemittelt wurde, wurde das Wasser Morgens und Abends geschöpft und stets dieselbe Menge dem Versuche unterworfen. Der Ballon erhielt jedesmal 4,45 Litres Wasser. Derselbe war mit einem Korke und Kautschuk geschlossen, das durch Kochen ausgetriebene Gas wurde unter einer Glocke aufgefangen und war stets so vollständig durch Kochen ausgetrieben, dass 0,25—0,50 höchstens im Ballon zurückblieben, nachdem das Wasser beim Erkalten in den Ballon zurückgestiegen war.

Die von Morren empfohlene Vorsicht, vor dem Gebrauche des Ballons zuvor Wasser darin zum Sieden zu bringen, wurde stets befolgt und es blieb das Wasser immer so lange in dem Ballon, bis ein neuer Versuch angestellt wurde. Das Gas wurde in allen Fällen sogleich analysirt.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde das Gas immer über ausgekochtem und einige Tage der Luft ausgesetztem Wasser aufgefangen, um eine Beimengung von Kohlensäure, die dasselbe gelöst enthält, zu verhüten. Ohne diese Vorsicht erhält man eine sehr wesentliche Menge Kohlensäure, sowohl aus Brunnenwasser als auch aus Meerwasser.

Nachdem das Gas aus dem Wasser, welches untersucht werden sollte, ausgetrieben war, wurde die Kohlensäure durch Kali gebunden, das rückständige Gas wurde dann in das Eudiometer gebracht und mittelst Wasserstoff analysirt. Im Uebrigen wurde das Gas nicht in drei besondere Portionen getheilt und analysirt, sondern es wurde die ganze Menge sogleich zur Analyse in einem fort benutzt, um allen Verzug zu vermeiden, da die Bestandtheile des Gases nach der längeren Berührung mit Wasser sich änderten. Folgende Tabelle enthält die Resultate der Analysen, welche mit den im Meerwasser gelösten Gasen angestellt wurden:

Datum.	Tageszeit.			Zustand des Himmels.	Wind.	Lufttemperatur.	Wassertemperatur.	Barometer.	Schwefelwasserstoff in 4,45 Litres.	Schwefelwasserstoff in 1 Litre.	Volumen des erhaltenen Gases.
1845.	Uhr	Min.									
26. Aug.	5	45	Morg.	klar.	S-W.	15,7°	16,2°	0,7651 M.	1,55 Cb. C.	0,35 Cb. C.	86,4 Cb. C.
26. Aug.	5	30	Abends.	sehr schön.	W-N-W.	17,8°	17,6°	0,7668 M.	1,55 Cb. C.	0,35 Cb. C.	88,5 Cb. C.
27. Aug.	3	30	Morg.	klar.	N.	15,0°	15,5°	0,7677 M.	1,17 Cb. C.	0,26 Cb. C.	88,7 Cb. C.
27. Aug.	3	35	Abends.	klar.	N.	17,3°	17,9°	0,7693 M.	1,55 Cb. C.	0,35 Cb. C.	95,0 Cb. C.
1. Sept.	6	15	Morg.	klar.	O.	15,2°	15,7°	0,7683 M.	1,17 Cb. C.	0,26 Cb. C.	95,6 Cb. C.
1. Sept.	6	00	Abends.	klar.	O.	16,5°	16,8°	0,7668 M.	1,17 Cb. C.	0,26 Cb. C.	98,1 Cb. C.
12. Sept.	5	00	Morg.	bedeckt.	N-N-O.	16,7°	15,5°	0,7628 M.	1,17 Cb. C.	0,26 Cb. C.	89,9 Cb. C.
12. Sept.	5	00	Abends.	sehr schön.	N.	17,8°	19,3°	0,7628 M.	1,55 Cb. C.	0,35 Cb. C.	93,0 Cb. C.
13. Sept.	5	15	Morg.	bewölkt.	S-W.	11,8°	14,9°	0,7628 M.	1,55 Cb. C.	0,35 Cb. C.	89,9 Cb. C.

Zusammensetzung des Gases.

In der angewandten Menge von 4,45 Litres.			In 100 Theilen.		
Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
11,9 Cb. C.	25,0 Cb. C.	49,5 Cb. C.	13,7	33,5	52,8
10,6 Cb. C.	26,7 Cb. C.	51,2 Cb. C.	12,0	34,3	53,7
14,8 Cb. C.	24,5 Cb. C.	49,4 Cb. C.	16,6	33,1	50,3
14,1 Cb. C.	28,6 Cb. C.	52,3 Cb. C.	14,8	34,1	51,1
15,5 Cb. C.	26,2 Cb. C.	53,9 Cb. C.	16,4	32,8	51,0
13,8 Cb. C.	29,1 Cb. C.	53,2 Cb. C.	14,1	34,6	51,5
17,0 Cb. C.	23,6 Cb. C.	49,3 Cb. C.	18,9	32,9	48,2
16,0 Cb. C.	25,8 Cb. C.	51,2 Cb. C.	17,2	33,6	49,3
17,5 Cb. C.	23,5 Cb. C.	48,9 Cb. C.	19,4	32,6	48,1.

1) Der Schwefelwasserstoff wurde mittelst des Dupasquier'schen Sulphhydrometers bestimmt.

2) Die 4,45 Litres, welche oben angegeben, sind die stets angewandte Menge Wasser.

In Betreff der Variationen, welche Morren ausgemittelt hat, stimmen diese Versuche sehr gut mit den seinigen überein. So ist der Sauerstoff des Tages über in grösserer Menge als des Nachts darin enthalten, und umgekehrt laufen die Kohlensäuredifferenzen. Die Zahlenresultate dieser Versuche weichen von denen Morren's ab. Die Grenzen für die Sauerstoffvariationen sind 32,5 bis 34,4 für 100 Theile, während Morren 31 bis 39 für 100 Theile angegeben hat. Auf 4,45 Litr. beträgt diese Differenz 23,5 — 29,1 Cb. C. Die von Morren für dieselbe Quantität gefundenen Grenzen sind 29,7 Cb. C. und 53,6 Cb. C.; sie wurden in einer anderen Jahreszeit gefunden, indessen glaubt der Verf. nicht, dass dieser Umstand von so grossem Einfluss sein konnte.

Die Quantität Kohlensäure, welche 4,45 Litr. Meerwasser gelöst enthalten, variirt zwischen 10,6 Cb. C. und 17,5 Cb. C. oder in 100 Theilen zwischen 12,0 und 19,4, je nachdem Sonnenschein war oder nicht. Diese Variationen verhalten sich stets umgekehrt

wie die des Sauerstoffes, während Morren früher angegeben, dass sich kein constantes Verhältniss darunter fände.

Die Variationen des Stickstoffes finden in derselben Weise als die des Sauerstoffes statt. Es fanden sich als Grenzwerthe für 4,45 Litr. Meerwasser der Zahlen 48,9 Cb. C. und 55,2 Cb. C. oder in 100 Theilen 48,1 und 53,7; allein die Zahlen, welche diese Variationen ausdrücken, sind sich, wie bei der Kohlensäure, nicht immer gleich.

Die Versuche zeigen ferner, dass das Meerwasser stets eine Menge Schwefelwasserstoff enthält, die zwischen 0,25 Cb. C. und 0,75 Cb. C. für 1 Litr. Wasser variirt. Dieses Resultat ist wohl zuverlässiger als andere, da es mit unmittelbar geschöpftem Wasser erhalten wurde, während bei früheren Analysen das Wasser längere Zeit in Flaschen aufbewahrt gewesen war.

Es soll weiter unten davon die Rede sein, woher dieser Schwefelwasserstoffgehalt rührt und wie hoch seine Menge steigen kann.

Analysen des Gases, welches stehende Wässer enthalten.

Auf den Felsen von Calvados und andern Orten zeigt das Meer sehr bedeutende Niveauverschiedenheiten und hinterlässt in den Vertiefungen mehr oder weniger grosse Wassermassen. In diesen stehenden Wässern bemerkt man häufig sehr üppige Vegetationen von Algen, während sie in andern Fällen fehlen. Die Fluth erneuert dieses Wasser in 24 Stunden zweimal und ist daher für die Versuche sehr günstig. Morren hat zuerst solche Umstände zu seinen Versuchen benutzt und ist dabei zu sehr merkwürdigen Resultaten gekommen.

Es folgen 4 Reihen von Versuchen; die erste bezieht sich auf eine Lache der Art, die keine Algen und Thiere enthielt, die zweite Reihe auf eine, die nur grüne Algen enthielt, die dritte wurde mit dem Wasser einer Lache, die braune Algen enthielt, angestellt, die 4. endlich mit einer, die nur Muschelthiere enthielt. Die Analysen wurden stets auf dieselbe Weise und unmittelbar nachdem das Wasser geschöpft war, angestellt; das Wasser wurde in Flaschen von Steingut und früh und spät aufgenommen. Folgende Tabelle enthält die Resultate.

I. Meerwasser einer Lache, die weder eine Vegetation noch Thiere zeigte.

Datum.	Tageszeit.	Zustand des Himmels.	Wind.	Lufttemperatur.	Wassertemperatur.	Barometer.	Schwefelwasserstoff. In 4,45 Litres.	Schwefelwasserstoff. In 1 Litr.	Volumen des erhaltenen Gases.
1845.	Uhr M.								
13. Sept.	3 35 A.	klar.	N-O.	18,1°	21,3°	0,7606 M.	1,17 Cb. C.	0,26 Cb. C.	83,6 Cb. C.
14. Sept.	3 40 M.	bedeckt.	still.	13,5°	15,0°	0,7577 M.	1,75 „	0,39 „	81,2 „
16. Sept.	5 10 A.	bedeckt.	N-W.	16,8°	17,5°	0,7573 M.	1,55 „	0,35 „	84,5 „
17. Sept.	5 10 M.	bedeckt.	W-S-W.	16,4°	16,0°	0,7576 M.	1,55 „	0,35 „	82,4 „
17. Sept.	5 15 A.	klar.	S-W.	18,0°	18,3°	0,7581 M.	1,55 „	0,35 „	87,0 „
19. Sept.	5 10 M.	regnicht.	W-S-W.	11,0°	11,5°	0,7615 M.	1,33 „	0,30 „	85,2 „
19. Sept.	5 15 A.	sehr schön.	W.	14,9°	15,2°	0,7647 M.	1,56 „	0,35 „	87,6 „

Zusammensetzung des ganzen Gasvolumens.			Zusammensetzung in 100 Theilen.		
CO_2.	O.	N.	CO_2.	O.	N.
17,1 Cb. C.	22,7	46,7	16,9	32,7	50,4
14,2 „	21,7	45,3	17,4	32,4	50,2
13,6 „	23,7	47,2	16,1	33,4	51,5
13,6 „	21,8	46,0	16,4	33,2	50,4
13,8 „	24,5	48,7	15,9	33,5	50,6
13,7 „	23,6	47,9	16,1	33,0	50,9
13,8 „	24,8	49,0	15,7	33,6	50,7

Die so eben aufgezählten Resultate wurden von verschiedenen Lachen gewonnen. Sie enthielten, wie bemerkt, weder Algen noch Thiere und lagen zum Theil auf Kalkstein, zum Theil auf Sand. Man sieht daher, dass das Gas in solchen Lachen gewissermaassen constant ist; die geringen Differenzen mögen vielleicht von den mikroskopischen Thieren herrühren.

II. Analysen von einem Gase, welches aus stehendem Meerwasser, worin grüne Algen vegetirten, gewonnen wurde.

Die Lache, die zum Gegenstand der Untersuchung wurde, lag bei St. Aubin und Bernières, war sehr breit und enthielt die folgenden Algen: *Ulva Linza Linn.* und *Ulva Lactuca Linn.*

Datum.	Tageszeit.	Zustand des Himmels.	Wind.	Lufttemperatur.	Wassertemperatur.	Barometer.	Schwefelwasserstoff.		Volumen des erhaltenen Gases.
							In 4,45 Litr.	In 1 Litr.	
16. Sept.	5 Uhr Abd.	bedeckt.	N-W.	16,8°	17,5°	0,7573	1,95 Cb. C.	0,44 Cb. C.	87,8 Cb. C.
17. Sept.	5 Uhr Mgs.	bedeckt.	W-S-W.	16,4°	16,0°	0,7576	1,55 „	0,35 „	81,8 „
17. Sept.	5 Uhr Abd.	klar.	S-W.	18,0°	18,3°	0,7581	1,75 „	0,39 „	93,1 „

Zusammensetzung des ganzen Gases.			Zusammensetzung in 100 Theilen.		
CO_2.	O.	N.	CO_2.	O.	N.
9,8 Cb. C.	28,4 Cb. C.	49,6 Cb. C.	11,3	36,4	52,3
15,0 „	20,9 „	45,9 „	18,2	31,3	50,5
8,9 „	32,0 „	52,2 „	9,6	38,0	52,4

III. Analysen eines Gases, welches aus stehendem Meerwasser, worin braune Algen wuchsen, gewonnen wurde.

Die Algen waren folgende:

Fucus vesiculosus Linn. Fucus rematus Linn. Hutchinsia nigrescens Agardh. Halidrys siliquosa Lyngbye. Chondrus polymorphus Lamouroux. Zonaria dichotoma Ag. Ceramium rubrum Ag.

Datum.	Tageszeit.	Zustand des Himmels.	Wind.	Lufttemperatur.	Wassertemperatur.	Barometer.	Schwefelwasserstoff.		Volumen des gewonnenen Gases.
							In 4,45 Litr.	In 1 Litr.	
	Uhr. M.								
18. Sept.	5 35 M.	heiter.	S-W.	17,0°	16,5°	0,7590	1,55 Cb. C.	0,35 Cb. C.	94,4 Cb. C.
18. Sept.	5 30 A.	klar.	S-W.	16,8°	20,0°	0,7576	1,95 „	0,44 „	98,0 „
20. Sept.	5 45 M.	klar.	S-O.	11,5°	11,6°	0,7651	2,13 „	0,48 „	98,5 „
20. Sept.	5 45 A.	sehr schön.	S-O.	15,8°	15,5°	0,7660	1,75 „	0,39 „	104,6 „

Zusammensetzung des ganzen Gases.			Zusammensetzung in 100 Theilen.		
CO_2.	O.	N.	CO_2.	O.	N.
16,4 Cb. C.	50,3 Cb. C.	50,3 Cb. C.	17,4	35,6	47,0
15,1 „	52,2 „	52,2 „	15,3	37,0	47,6
17,7 „	52,5 „	52,5 „	17,9	35,1	47,0
15,7 „	57,7 „	57,7 „	15,1	37,2	47,7

Die Reihen II und III zeigen den Einfluss des Sonnenlichts auf das Gas bei Gegenwart der grünen Pflanzen. In II variirt der Sauerstoff zwischen 31,3 und 38,0 auf 100 Theile, in III dagegen, wo in dem Wasser nur braune Algen waren, variirt derselbe nur zwischen 35,1 und 37,2 für hundert Theile oder zwischen 27,7 Cb. C. und 31,2 Cb. C.

Eben so verhält es sich mit der Kohlensäure; in III, II und bei den grünen Algen variirt der Kohlensäuregehalt zwischen 8,9 Cb. C. und 15 Cb. C. oder zwischen 9,6 und 18,2. In III dagegen und bei den braunen Algen variirt die Kohlensäure zwischen 15 Cb. C. und 17,7 Cb. C. oder in hundert Theilen zwischen 15,1 und 17,9.

Diese Resultate sind in physiologischer Hinsicht bemerkenswerth. Ebenfalls sieht man, dass der Gehalt an Schwefelwasserstoff in den Lachen, die Algen enthalten, grösser ist als in dem Meerwasser und denjenigen Lachen, in welchen die Algen fehlen. Das Mittel aus den Versuchen ist 0,41 Cb. C. für 1 Litr. Wasser, während für das Meerwasser das Mittel 0,31 Cb. C. und für das Wasser algenfreier Lachen 0,33 Cb. C. ist. Diese letzteren Differenzen erklären sich wohl aus der Gegenwart der Infusorien.

III. Analysen des Gases, welches in stehendem Wasser, das Muschelthiere enthielt, gelöst war.

Die Lache, deren Wasser untersucht wurde, lag auf dem Kalkfelsen von Lyon. Sie enthielt, so wie die meisten dieser Gegend, keine Vegetabilien und ausser Muschelthieren keine Mollusken. Diese aber fanden sich darin in sehr ausgedehnten Bänken. Schon in ziemlicher Entfernung bemerkte man einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Folgende Tabelle enthält die Resultate.

Datum.	Tageszeit.		Zustand des Himmels.	Wind.	Lufttemperatur.	Wassertemperatur.	Barometer.	Schwefelwasserstoff.		Volumen des gewonnenen Gases.
								In 4,45 Litres.	In 1 Litre.	
1845.	Uhr	Min.								
13. Sept.	3	30 Abd.	klar.	N-O.	18,1°	21,3°	0,7606	7,83 Cb. C.	1,75 Cb. C.	88,2 Cb.C.
14. Sept.	3	30 Mg.	bedeckt.	still.	13,5°	15,0°	0,7577	6,63 „	1,49 „	94,9 „
18. Sept.	5	15 M.	schön.	S-W.	17,0°	16,5°	0,7590	6,23 „	1,40 „	105,3 „
18. Sept.	5	15 A.	klar.	S-W.	16,8°	20,0°	0,7576	10,90 „	2,45 „	„
19. Sept.	5	0 M.	regnicht.	W-S-W.	11,0°	11,5°	0,7615	16,73 „	3,76 „	111,9 „
19. Sept.	5	0 A.	sehr schön.	W.	14,9°	15,2°	0,7641	32,66 „	7,34 „	116,8 „
20. Sept.	5	30 M.	klar.	S-O.	11,2°	11,6°	0,7651	33,06 „	7,43 „	114,6 „

Zusammensetzung des ganzen Volumens.			Zusammensetzung in 100 Theilen.		
CO_2 u. HS.	O.	N.	CO_2 u. HS.	O.	N.
32,9 Cb. C.	12,4 Cb. C.	42,9 Cb. C.	37,1	22,4	40,5
43,2 „	6,5 „	45,2 „	45,5	12,5	42,0
48,2 „	6,8 „	45,7 „	45,7	12,0	40,3
„	„	„	„	„	„
51,0 „	4,1 „	6,7 „	45,7	6,7	47,6
59,9 „	0,7 „	1,2 „	51,3	1,2	47,5
60,6 „	„	„	52,9	„	„

In diesem Falle zeigt sich eine Eigenthümlichkeit, in sofern bei den vorhergehenden je nach der Intensität des Lichtes der Sauerstoff merklich variirte. Er variirt zwar auch in diesem Falle, allein innerhalb viel engerer Grenzen; dazu muss durch den Schwefelwasserstoff, wenn er in grösserer oder geringerer Quantität vorhanden ist, eine solche Variation des Sauerstoffs entstehen.

Die Menge an Schwefelwasserstoffammoniak variirte sehr beträchtlich. Es wurden 1,40—7,43 Cb. C. gefunden. Der Schwefelwasserstoff ist in dem Wasser stets an Ammoniak gebunden, und ist, wie man daraus sieht, dass eine Menge Muscheln in dem Wasser leben, diesen Thieren nicht nachtheilig, auch kann man aus dem Gesundheitszustande in der Umgegend nicht schliessen, dass derselbe für Menschen schädliche Wirkung habe. Es scheint, dass man mit Unrecht diesem einen nachtheiligen Einfluss auf die Atmosphäre zugeschrieben hat.

Nach den vorhergehenden Tabellen sieht man, dass sich in dem vom Meerwasser gelösten Gase der Sauerstoff am Tage stets in einer etwas grösseren Menge findet, als des Nachts, und dass die Menge Kohlensäure im umgekehrten Verhältniss dazu steht. Man sieht ferner den Einfluss des Sonnenlichtes und der grünen Algen auf den Sauerstoffgehalt des Wassers. Dass der Schwefelwasserstoff sich aus den, durch organische Materien zu Schwefelmetallen reducirten schwefelsauren Salzen bildet, ist bekannt, und es ist der Ursprung desselben daher leicht nachzuweisen, eben so aber auch sein Einfluss auf den Sauerstoffgehalt des Wassers leicht einzusehen, da dieser dadurch vermindert werden muss.

LXXX.

Ueber die Auflöslichkeit der Thonerde in ammoniakalischem Wasser.

Von

J. Malaguti und *J. Durocher.*

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. Août* 1846.)

Die Chemiker wissen, dass die Thonerde aus ihren Auflösungen nicht vollständig durch Ammoniak gefällt wird, halten aber auch zugleich die Fällung derselben bei Gegenwart von Salmiak für vollständig. Man muss aber gestehen, dass man sich nur sehr wenig um die nothwendige Menge von Ammoniak, um die Fällung vollständig zu bewerkstelligen, bekümmert, und eben so wenig hat man die Frage, ob längeres oder kürzeres Zusammenbleiben der Flüssigkeit mit der Thonerde keinen Einfluss auf den Niederschlag ausübe, in's Auge gefasst.

Nach Rose wird die Thonerde durch Ammoniak sehr gut niedergeschlagen, nur ein Ueberschuss von Ammoniak löst Spuren, die beim Kochen daraus gefällt werden, und kohlensaures Ammoniak fällt dieselbe Erde besser als Aetzammoniak. Fresenius nimmt an, dass unter Umständen, aber immer nur schwierig, wenn Ammoniaksalze in hinreichender Menge in der Flüssigkeit gelöst sind, die gefällte Thonerde in geringem Maasse wieder gelöst werden könne. Wenn schon manche Chemiker, wo es möglich ist, die Anwendung von Ammoniak als Fällungsmittel für Thonerde vermeiden, so hat wohl noch Niemand ausgemittelt, dass

1) die Thonerde, wenn sie durch Ammoniak ohne Ammoniaksalze gefällt wird, in wirklich bemerkenswerther Quantität aufgelöst bleiben kann;

2) die Menge von Ammoniak, die nöthig ist, um dieselbe Erde vollständig zu fällen, in dem Maasse grösser sein muss, als das Volumen der Flüssigkeit und des Ammoniaks zunehmen;

3) bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen die Thonerde vollkommen aus ihren Lösungen gefällt werden kann, wenn eine

längere Zeit zwischen der Fällung und dem Filtriren vergeht und die Flüssigkeit vor dem Luftzutritt geschützt ist;

4) das beste Mittel, die Thonerde zu fällen, ohne auf alle die übrigen Nebenumstände Rücksicht zu nehmen, das Schwefelammonium ist.

Dieses soll durch die folgenden Versuche gezeigt werden.

Es ist sehr leicht, die Auflöslichkeit der Thonerde in ammoniakalischem Wasser darzuthun, und eben so, die entschiedene Fähigkeit des Schwefelammoniums, dieselbe zu fällen, zu zeigen.

Macht man zwei Lösungen, die eine von 2 Grm. Ammoniakalaun in 50 Grm. Wasser, die andere von 2 Grm. desselben Salzes in 200 Grm. Wasser, und giesst man dasselbe Volumen Ammoniak, z. B. 15 Cb. C., in beide Flüssigkeiten, so sieht man, dass in der concentrirteren Flüssigkeit sich ein viel beträchtlicherer Niederschlag bilden wird als in der verdünnteren. Es genügt, diese verdünnte Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, die eine durch Kochen und die andere mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, um noch einen Theil Thonerde zu fällen.

Wenn man statt des Schwefelwasserstoffes Kohlensäure in die Flüssigkeit hineinleitet, so wird ebenfalls noch Thonerde gefällt, allein die Menge, die gefällt wird, ist nur der grösste Theil der noch gelösten, aber nicht die ganze Menge derselben. Entfernt man nämlich die Thonerde, die durch den Schwefelwasserstoff gefällt wurde, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so sieht man nicht die geringste Menge Thonerde niederfallen, die mit Kohlensäure behandelte Flüssigkeit dagegen lässt noch Flocken von Thonerde fallen. Es würde dasselbe sein, wenn man die Ammoniakthonerde enthaltende Flüssigkeit mit Salmiak behandelte.

Wenn man in 250 Cb. C. Lösung der Ammoniakthonerde, die von der Auflösung von 2 Grm. Ammoniakalaun und Fällung mit 15 Cb. C. Ammoniak herrührt, 10 Grm. Salmiak schüttet, so bildet sich ein sehr bedeutender Niederschlag von Thonerde. Schüttet man nun nochmals 11 Grm. Salmiak in die Lösung, so fällt nichts weiter; bei einer nochmals hinzugefügten Quantität von 10 Grm. Salmiak aber entsteht nochmals ein geringer, aber merklicher Niederschlag.

Auf diese Weise erfordern die letzten Antheile der Thonerde eine grössere Menge von Ammoniaksalz als die ersteren, und man sieht, dass die zur Fällung nöthige Menge von Salmiak wohl mehr beträgt, als die Chemiker im Allgemeinen glauben.

Uebrigens wird diese Fällung durch Kohlensäure und durch Ammoniaksalz vollständig, wenn man, statt zu filtriren, den Niederschlag einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen lässt; es fällt alsdann die ganze Thonerde.

Diese wenigen Versuche zeigen schon, dass die Menge von Thonerde, die in ammoniakalischem Wasser gelöst bleiben kann, sehr beträchtlich ist, und dass es auf das Volumen der Flüssigkeit, auf die Menge kohlensauren Ammoniaks und Salmiaks und endlich auf die Zeit, bis man filtrirt, dabei ankommt.

Endlich ist das gewöhnliche Schwefelwasserstoffammoniak, so wie man es in den Laboratorien anwendet, das ausgezeichnetste Mittel, um alle Thonerde zu fällen, wobei man auf die übrigen Umstände nicht Rücksicht zu nehmen braucht.

Die folgende Tabelle enthält genauere Angaben über die schon vorhin genannten Quantitäten.

Auflöslichkeit in Ammoniak und Wasser.

	A.			B.			C.			D.		
Auflösung v. Ammoniakalaun 0,004 Grm. Thonerde in 1 Cb.C. derselben enthaltend.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.	50 Cb.C.
Destill. Wasser.	55	50	40	115	110	100	215	210	200	415	410	400
Flüssiges Ammoniak.	5	10	20	5	10	20	5	10	10	5	10	20
Totalvolumen.	110	110	110	170	170	170	270	270	270	470	470	470
Zeit bis zum Filtriren.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.
Gefällte Thonerde.	0,196 Grm.	0,19 Grm.	0,185 Grm.	0,192 Grm.	0,173 Grm.	0,189 Grm.	0,192 Grm.	0,182 Grm.	0,179 Grm.	0,172 Grm.	0,143 Grm.	0,059 Grm.

Die Temperatur während dieser Versuche schwankte nur um ein paar Grade.

Es ergeben sich aus dieser Tabelle folgende beiden Facta. Es löst sich, wenn das Volumen unverändert bleibt und das Ammoniak darin zunimmt, mehr Thonerde, denn es nimmt der Verlust, den man an 200 Milligrm. Thonerde erleidet, in dem Maasse zu.

Diese Thatsache bestätigt sich in jeder Reihe bis fast auf eine Ausnahme, und hat auch weiter nichts Ungewöhnliches, da man die auflösende Kraft des Ammoniaks schon kannte. Bemerkenswerther ist die wiederaufgelöste Menge Thonerde. Man sieht, dass in der Spalte A fast $\frac{1}{13}$ der Thonerde von 20 Cb. C. Ammoniak, in der Spalte D $\frac{7}{10}$ davon gelöst wurden.

Das zweite Factum, welches man aus der Tabelle abliest, ist der Einfluss des Volumens Wasser.

Wenn man die Resultate, die mit gleichen Mengen Ammoniak erhalten wurden, mit einander vergleicht, so sieht man, dass der Verlust an Thonerde in dem Maasse steigt, als die Masse der Flüssigkeit zunimmt.

Man nimmt z. B. wahr, dass 5 Cb. C. Ammoniak in einer Masse von 110 Cb. C. die Fällung von 2 Procent Thonerde, in einer Masse von 4,70 Cb. C. aber 14 Proc. Thonerde in Auflösung behalten haben.

Die Menge Thonerde, die durch Einfluss von Wasser gelöst bleibt, ist unvermuthet gross und macht sich selbst neben Ammoniaksalz noch bemerklich, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Es ist indessen unmöglich, diesen Verlust an Thonerde durch grosse Massen von Wasser auf eine exacte Weise, z. B. durch eine Curve, auszudrücken, da die Zeit mitwirkt, die bis zum Filtriren verfliesst, so wie dieses die folgende Tabelle zeigt:

	A.			B.			C.		
Ammoniakalaunlösung, von der ein jedes Cb.C. 0,007 Thonerde enthielt.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.	50 Cb. C.
Destillirtes Wasser.	110 "	110 "	110 "	110 "	110 "	110 "	110 "	110 "	110 "
Flüssiges Ammoniak.	5 "	5 "	5 "	10 "	10 "	10 "	20 "	20 "	20 "
Zeit bis zur Filtration.	10 Min.	20 St.	120 St.	10 Min.	20 St.	120 St.	10 Min.	20 St.	120 St.
Gefällte Thonerde.	0,161 Grm.	0,197 Grm.	0,200 Grm.	0,104 Grm.	0,192 Grm.	0,200 Grm.	0,069 Grm.	0,177 Grm.	0,200 Grm.

Diese drei Versuche zeigen den Einfluss der verflossenen Zeit von der Fällung an bis zur Filtration; man sieht, dass dieselbe allein im Stande ist, die Thonerde vollständig auszufällen, ohne alle Beihülfe von Ammoniaksalz. Diese Wirkungsweise ist aber unregelmässig, wie man aus folgenden Versuchen sieht. Es wurden in 50 Cb. C. der normalen Ammoniakalaunlösung 400 Cb. C. dest. Wasser gegossen und 20 Cb. C. Ammoniak hinzugefügt und filtrirt. Die völlig klare Flüssigkeit wurde in 6 Flaschen vertheilt, die durchaus luftdicht verschlossen wurden, und sich selbst überlassen. Nach Verlauf eines Monates wurden die Flaschen untersucht und es zeigte sich, dass alle, bis auf eine, Thonerde abgesetzt hatten; beim nachherigen Kochen der Flüssigkeiten zeigte sich bei drei Flaschen keine weitere Fällung, bei der fünften zeigten sich nur einige Flocken.

Dieser Versuch zeigt, dass bei selbst ziemlich langer Zeit eine Lösung von Ammoniakthonerde bald die ganze Menge Thonerde, bald einen Theil derselben fallen lässt. Hieraus ergiebt sich die Unmöglichkeit, eine Löslichkeitscurve für die Ammoniakthonerde zu construiren. Von dieser an und für sich richtigen Thatsache, dass die Thonerde durch Ammoniak allein vollkommen fällbar ist, kann man aus diesem Grunde keine Anwendung in der Analyse machen.

Die Fällung einer Substanz durch alleinigen Einfluss der Zeit ohne weitere Hülfsmittel von Wärme oder Verdampfung ist etwas schon Bekanntes, die der Thonerde reiht sich daher unter bekannte Thatsachen ein.

Der folgende Versuch zeigt die Art und Weise, wie die Thonerde allmählig in ammoniakalischem Wasser unlöslich wird.

Lässt man in einem verschlossenen Gefässe gallertförmige Thonerde und reines Wasser zusammenstehen, so sieht man nach Verlauf mehrerer Monate die gallertartige Beschaffenheit der Thonerde verschwinden, und eben so wird ihre Löslichkeit in Säuren und Alkalien geringer. Vielleicht kann man dieses so erklären, dass sie sich in dem ammoniakalischen Wasser immer in geringer Menge wieder löst, sowie die gelösten Mengen sich körnig ausgeschieden haben. Im Uebrigen löst sich die Thonerde nicht blos im Ausscheidungsmomente, sondern auch, wenn sie schon früher gefällt ist, in ammoniakalischem Wasser.

Der Fall, wo man die Thonerde bei Gegenwart von Ammo-

niaksalzen fällt, ist der gewöhnlichste, und es ist dabei, wenn man Irrthümer umgehen will, zu bemerken, dass man die Mengen Ammoniak, die zur Fällung angewandt werden, so wie das Volumen der Flüssigkeit zu beachten hat.

Von den Versuchen, die angestellt wurden, sind im Folgenden nur diejenigen mitgetheilt, welche die ganze Menge der Thonerde gaben, und die unmittelbar vorhergehenden. Es ist wahrscheinlich, dass die nöthige Menge von Ammoniaksalz, um alle Thonerde niederzuschlagen, innerhalb der unten angegebenen Zahlen liegt; indessen sieht man stets daraus die Grenzen, die zu beobachten sind, wenn man die Thonerde vollständig fällen will.

Auf den ersten Blick sieht man, dass die Quantität Thonerde, die in der Lösung bleibt, nicht von Bedeutung ist. Unter 24 Versuchen finden sich 22, bei denen der Verlust an Thonerde ein und ein halbes Procent beträgt.

Man sieht ferner, dass der Einfluss der angewandten Menge von Ammoniak erst dann merklich wird, wenn das ganze Volumen der Masse sehr beträchtlich geworden ist. Es erforderten 20 Cb. C. Ammoniak in 110 Cb. C. Flüssigkeitsvolumen, um nach 16 Stunden alle Thonerde zu fällen, dieselbe Menge Salmiak, als 5 Cb. C. Ammoniak in demselben Volumen von Flüssigkeit. Sobald sich aber das Totalvolumen der Lösung gegen 200 Cb. C. hin näherte, erforderte die Vermehrung von Ammoniak auch eine solche von Salmiak, um die Thonerde vollkommen niederzuschlagen.

Der Einfluss des Totalvolumens endlich fällt hier wie bei den vorhergehenden Versuchen sehr in die Augen. Um 2 Decigrm. Thonerde, die in 470 Cb. C. Vol. gelöst waren, zu fällen, wurden 40 Grm. Salmiak erfordert, während, um dieselbe Menge aus 110 Cb. C. zu fällen, nur 5 Grm. erforderlich waren.

Es bleibt endlich noch übrig, zu zeigen, dass das Schwefelammonium die Thonerde ganz vollständig fällt, auch wenn kein Ammoniaksalz weiter vorhanden ist.

Folgendes sind die Resultate von Versuchen, die dieses zu erledigen scheinen:

	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.
Ammoniakalaunlösung, deren jedes Cb. C. 0,004 Thonerde enthielt.	50	50	50
Destillirtes Wasser.	50	200	400
Gewöhnliches Schwefelammonium.	20	20	20
Zeit bis zum Filtriren.	5 Min.	5 Min.	5 Min.
Thonerde.	0,200 Grm.	0,200 Grm.	0,200 Grm.

Diese bedeutenden Fehlerquellen bei der Fällung der Thonerde führen noch zu der Frage, woher es kommt, dass bei so vielen, von verschiedenen Chemikern angestellten Analysen die Thonerde nicht so sehr abweichend gefunden wird. Es ist dieses dadurch möglich, dass man entweder Schwefelammonium anwandte, oder dass Ammoniaksalz genug vorhanden war, oder eine hinreichend lange Zeit bis zum Filtriren der Thonerde verfloss, um diese vollkommen auszufällen. Wie gross aber ein Fehler im Thonerdegehalt werden kann, lehrte die Analyse des Laumonits, der 22—24 p. C. Thonerde enthielt.

Es wurden bei der Analyse dieses Minerals statt dessen nur 8 p. C. erhalten, als die Flüssigkeit verdünnt und allerdings eine gewisse Quantität Ammoniaksalz vorhanden war. Die Analysen vom Kaolin werden, wenn man mit Ammoniak die Thonerde fällt, sehr fehlerhaft.

Die folgende Tabelle enthält noch eine Uebersicht des Einflusses von Salmiak auf die Fällungen der Thonerde.

	A.						B.					
Ammoniakalaunlösung, die in 1 Cb. C. 0,004 Thonerde enthielt.	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50	Cb. C. 50
Destillirtes Wasser.	55	55	50	50	40	40	115	115	110	110	100	100
Ammoniak.	5	5	10	10	20	20	5	5	10	10	20	20
Totalvolumen.	100	110	110	110	110	110	170	170	170	170	170	170
Bis zum Filtriren verflossene Zeit.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.
Salmiak.	5 Grm.	2,5 Grm.	5 Grm.	2,5 Grm.	5 Grm.	2,5 Grm.	7,5 Grm.	5 Grm.	10 Grm.	7,5 Grm.	10 Grm.	7,5 Grm.
Gefällte Thonerde.	0,200	0,197	0,200	0,196	0,200	0,172	0,200	0,197	0,200	0,197	0,200	0,197

	C.						D.					
	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.	Cb. C.
	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	215	215	210	210	200	200	415	415	410	410	400	400
	5	5	10	10	20	20	5	5	10	10	20	20
	270	270	270	270	270	270	470	470	470	470	470	470
	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.	16 St.
	15 Grm.	10 Grm	20 Grm.	25 Grm.	30 Grm.	25 Grm.	25 Grm.	20 Grm.	40 Grm.	30 Grm.	30 Grm.	40 Grm.
	0,200	0,196	0,200	0,197	0,200	0,188	0,200	0,197	0,200	0,196	0,200	0,188.

LXXXI.

Preisaufgaben.

Die *Société Hollandaise* hat für das Jahr 1848 die folgenden Preisfragen gestellt:

I. Kritische Prüfung der Instrumente, die zum Messen des Leuchtgases dienen, und Beschreibung eines neuen Apparats, der fehlerfrei das verbrannte Gas mit der grössten Genauigkeit angiebt.

II. Die Meinung, dass der Stickstoff, den verschiedene Pflanzenorgane enthalten, seinen Ursprung dem Ammoniak, welches in der Atmosphäre enthalten ist, verdanke, verbreitet sich immer mehr. Diese Ansicht steht mit dem, was man über die Natur der Atmosphäre und ihren Einfluss auf Ernährung der Vegetabilien weiss, im Widerspruch und es giebt bis jetzt kein einziges Argument, wodurch dieses ausser Zweifel gestellt würde. Die Societät stellt die Forderung, dass die Beweise für und gegen diese Ansicht besprochen werden sollen, und dass durch neue Untersuchungen die Quantitäten Stickstoff, die in den Pflanzen enthalten sind, bestimmt werden.

III. Welche unorganischen Verbindungen sind es, die man im Pflanzenreiche antrifft? Welche sind als zufällige, weniger nothwendige und weniger allgemeine, und welche sind als nothwendige und vom Pflanzenleben unzertrennliche zu betrachten?

IV. Exacte Analysen der Substanz des Gehirnes von Personen von verschiedenem Alter und eine Vergleichung der Zusammensetzung des Gehirnes, Rückenmarks und der Nerven desselben Individuums, so vollständig als möglich.

V. Welcher Natur ist die gasförmige, riechende Materie, die man Ozon nennt? Welche Bedingungen sind zu ihrer Bildung absolut nothwendig? Wie ist ihre Zusammensetzung? Mit welchen Substanzen verbindet sie sich, und wie kann die Kenntniss derselben benutzt werden, um manche bis jetzt unerklärte Phänomene der Chemie zu erklären?

VI. Vergleichung der physischen, chemischen und für Agricultur wichtigen Eigenschaften des Guano's mit denen der gewöhnlichsten Düngungsmittel, um entscheiden zu können, ob der Guano eine stärkere düngende Kraft als diese besitzt und was die Ursache davon ist. Es wird gewünscht, dass die Guanosorten gehörig unterschieden würden, und dass man zeige, wie dieselben bei der Cultur der Nutzpflanzen in verschiedenem Boden benutzt werden können.

Der Preis für die Auflösung einer dieser Fragen ist eine goldene Medaille zum Werthe von 150 Flor. und ausserdem noch eine Gratification von 150 Gulden, wenn die Antwort derselben würdig befunden wird. Die Antworten müssen frankirt, in holländischer, franz., engl., ital., lat. oder deutscher Sprache deutlich geschrieben und mit Billets nach üblicher Weise versehen, an J. G. S. van Breda, den *Secrétaire perpétuel de la Société* zu Harlem eingesandt werden.

Die Antworten müssen *vor* dem 1. Januar 1848 eingesandt sein.

LXXXII.

Erklärung.

Vor Kurzem reiste ein Hr. Möller, Apotheker zu Christiania, in Deutschland und besuchte die Laboratorien zweier unserer ausgezeichnetsten Chemiker, die ich nöthigenfalls nennen darf. Es sind mir durch Ohrenzeugen Aeusserungen desselben bekannt geworden, die ich, da mir der Weg, den Hr. Möller gegen mich einschlägt, gefährlicher als der der öffentlichen Zeitschriften erscheint, nicht mit Stillschweigen übergehen zu können glaube. Hr. Möller bildet sich nämlich ein, ich müsse seine Mittheilungen über eine Bearbeitung der Flechten, die er in einer nordischen Naturforschergesellschaft gab, erfahren haben, und behauptete, meine (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX. S. 103) publicirte Abhandlung über die Usninsäure, so weit sie die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure betrifft, sei ihm bis in's Einzelne entwandt. Ich muss bemerken, dass er selbst nicht auf den analytischen Theil Anspruch macht, und es handelt sich also um die Entdeckung und Beschreibung der Eigenschaften der Usninsäure. Wenn Hr. Möller, ohne nur einen Schritt gethan zu haben, sich

von der Möglichkeit dessen, was er behauptet, zu überzeugen, mich geradezu eines an ihm begangenen literarischen Diebstahls beschuldigt, so würde ich seine Beschuldigungen ohne weiteres umkehren und gegen ihn richten, wenn sich die Sache nicht besser durch die Thatsachen erledigen liesse und ich mich nicht seitdem schon überzeugt hätte, dass Hr. Möller wirklich auch dieselbe Säure unabhängig von mir gefunden hat. Wenn es dagegen Hrn. Möller unmöglich scheint, dass ich die Usninsäure ohne seine Hülfe entdecken und beschreiben konnte, so muss er es 1) übersehen haben, dass die Darstellung der Usninsäure, also alles, was er von mir reclamirt, auch von den Herren Rochleder und Heldt zu Giessen unabhängig von mir und ihm entdeckt und Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, Heft 1 bekannt gemacht, also um ein Vierteljahr früher als von mir beschrieben wurde. Ich füge 2) hinzu, dass ich mich der Notiz, von welcher unten die Rede ist, sehr wohl erinnere, halte es aber für genügend, wenn ich darauf aufmerksam mache, dass alles, was Hr. Baron v. Berzelius über Hrn. Möller's Arbeit mittheilte, erst in Folge dessen geschah, dass Hr. Hofrath Wöhler, wie aus seinem unten mitgetheilten Briefe hervorgeht, zuvor von der meinigen denselben benachrichtigt hatte, und dass diese Notiz ungefähr dasselbe enthielt, was in den Verhandlungen jener Naturforschergesellschaft, die ich erst vor 8 Tagen zum ersten Male in die Hände bekam, gedruckt ist; es heisst darin: Hr. Möller zeigte aus den Flechten, die genannt sind, dargestellte Stoffe vor, die krystallisirbare Verbindungen geben. Ich muss 3) anführen, dass ich Hrn. Möller seitdem in einem Briefe unter andern geschrieben habe: es sei mir nichts über seine Untersuchungsweise bekannt geworden und er möge seine Untersuchung doch in einer deutschen Zeitschrift bekannt machen, weil ihm sein Antheil daran sonst leicht verloren gehen könne. Wenn ich dann noch 4) darauf aufmerksam mache, dass der ganze, von Hrn. Möller angenommene Zusammenhang meiner Arbeit mit der seinigen offen vor den Augen des Hrn. Baron v. Berzelius und Hrn. Hofrath Wöhler liegt, so glaube ich zu meiner Rechtfertigung genug gethan zu haben und lasse nur noch den Brief des Hrn. Hofrath Wöhler folgen, wovon Gebrauch zu machen, dieser mich ermächtigt hat.

Dr. W. Knop, Assistent am akad. Laboratorium zu Leipzig.

„Wenn das, was Sie mir von des Hrn. Möller's Behauptungen schreiben, seine Richtigkeit hat, so müssen Sie dieselben nothwendig für Lügen erklären und öffentlich zurückweisen. Hr. Möller sollte froh sein, dass man nicht ihn des Diebstahls beschuldigt. Ohne das Geringste von der Arbeit oder nur der Existenz des Hrn. M. zu wissen, erzählte ich in einem Briefe Berzelius von Ihrer Flechtenuntersuchung, als einem von den Gegenständen, die damals bei mir im Laboratorium bearbeitet wurden. Darauf bemerkte Berzelius, ohne aber Näheres anzugeben, dass ein Hr. M. in Christiania mit einer ähnlichen Arbeit beschäftigt sei und ähnliche Resultate erhalten habe. Sie werden sich erinnern, dass ich Ihnen diess mittheilte, Sie hatten aber damals Ihre Arbeit so gut wie beendigt, und dass jedenfalls Ihnen die Priorität der Entdeckung der Usninsäure zukommt, kann ich aus einem Briefe beweisen, den ich, nebst einer Probe Usninsäure, im Winter 1842 von Ihnen erhielt, ehe Sie noch hier angekommen waren. Wie gedankenlos und unwahrscheinlich diese Verläumdungen des Hrn. M. sind, geht schon einfach aus dem Umstande hervor, dass Berzelius in seinem 24. Jahresberichte S. 376 ausführlich über Ihre Arbeit berichtet, ohne mit einer Sylbe der des Hrn. M. zu erwähnen. Hr. Möller, wenn er nicht unehrlich oder einfältig erscheinen will, wird also eingestehen müssen, dass die Sache einfach die ist, dass, wie es so oft geschieht, zwei Personen, die eine in Deutschland, die andere in Norwegen, ungefähr zu gleicher Zeit auf dasselbe Untersuchungsgebiet gerathen sind und dasselbe gesehen und beschrieben haben, — vorausgesetzt, dass Hr. M. seine Beobachtungen wirklich beschrieben hat, was mir nicht bekannt ist."

Wöhler.

Göttingen, 25. Juli 1846.

LXXXIII.

Analyse des Mineralwassers von Busko bei Krakau.

Vom

Medicinalrath Ritter Dr. **v. Heinrich** in Warschau.

Das seit einigen Jahren durch seine segensreichen Heilquellen berühmt gewordene Kron-Städtchen Busko liegt zehn Meilen von Krakau, sechs Meilen von Kielce, auf einer heitern, gesunden, hohen Fläche, welche in geringerer und grösserer Entfernung von kleineren und höheren Bergen, auch selbst bedeutenden Gebirgsketten, besonders nach der südwestlichen Seite, umgeben ist.

Busko war noch vor 10 Jahren, als ich während meines vierwöchentlichen Aufenthaltes daselbst die dortigen Quellen analysirte*), ein höchst unbedeutendes, fast nur aus hölzernen Häusern erbautes Städtchen, dessen unbemittelte Einwohner zu jener Zeit den Kur- und Badegästen wenig Bequemlichkeiten zu verschaffen im Stande waren.

Seit der Zeit sind in der Nähe des Brunnens grossartige Gebäude aufgeführt, theils zu Wohnungen, theils zu Bädern bestimmt; die Quelle selbst ist von einer schönen Rotunde umgeben und vor dem Einfluss regnichten Wetters geschützt.

Die Umgebungen von Busko bieten dem Naturforscher manches Merkwürdige dar. Man findet ausser anderen Mineralien ganze Lager von Kalkstein und Gips in bedeutender Menge, sowohl auf niederen als höheren Gegenden (so wie selbige immerwährende Begleiter der Flötzformationen sind), ingleichen kochsalzhaltige Quellen.

Im Dorfe Czarkow, $2\frac{1}{2}$ Meilen von Busko, ist ein unermessliches Schwefellager. Das Mineral enthält nach der durch mich angestellten Analyse 60 p. C. reinen Schwefel, und ausserdem

---

*) Die Resultate obiger chemischen Analyse, welche mit der jetzt wiederholten wenig differiren, machte ich bereits im Jahre 1835 durch den Druck öffentlich bekannt.

kohlensauren Kalk, kohlensaure Talkerde, Gips und eine geringe Menge Eisen.

In derselben Entfernung von Busko liegt das Kirchdorf Solec mit seiner an Kochsalz reichhaltigen Schwefelquelle, ferner die Stadt Wislica mit zwei eisenhaltigen Schwefelquellen.

Ganz in der Nähe der Buskoer Heilquelle findet man sichtbare Spuren von massiven Gebäuden, welche bereits im Jahre 1785 als Gradirwerke zur Fabrication des Kochsalzes bestanden, — auch sieht man hier noch eine Quelle, deren Bestandtheile mit denen der Hauptquelle analog sind; — etwas weiter trifft man eine bedeutendere Quelle, die auf dem Besitzthum des in Busko prakticirenden Arztes Herrn Winterfeld liegt und deren Bestandtheile nach meiner angestellten Untersuchung denen der Buskoer Hauptquelle fast ganz analog sind.

Ich hielt es für zweckmässig, auf die Ergebnisse meiner topographisch-geognostischen Untersuchungen hinzudeuten, weil jene zu den qualitativen Bestandtheilen der Buskoer schwefel- und salzhaltigen Heilquelle ohne Zweifel das Wesentlichste beitragen.

Beschreibung der Quelle selbst.

Schon beim Eintritte in die Rotunde, welche jetzt die Mineralquelle umgiebt, bemerkt man den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas.

Der Brunnen zur Mineralquelle hat 69 Zoll in's Gevierte, ungefähr 30 Ellen Tiefe, ist regelmässig ausgezimmert und zeigt folgenden Zufluss an Wasser:

1834. August. Datum.	Zeitraum.		Stärke des Zuflusses.	
	Stunde.	Minute.	Nach Cubikzollen.	Nach Garniec *).
Den 6.	„	15	52,371	181¼
Den 9.	½	„	104,753	362½
Den 15.	1	„	209,484	725.

*) Ein Garniec = vier Quart = 59381,87 Gran.

Das frisch geschöpfte Wasser ist völlig farblos, klar, durchsichtig und zeigt, in einem verschlossenen Gefässe gewogen, bei $+15°$ Réaumur und bei 27″ 10‴ Barometerstand als specifisches Gewicht 1,017.

Die Temperatur des hervorquellenden Wassers blieb constant bei $+9°$ Réaumur. Der Geschmack des Wassers ist theilweise dem Geruch desselben analog; nebenbei aber stark salzig und etwas bitterlich. Es zeigt weder saure, noch alkalische Reaction. In einem offenen Glasgefässe bei gewöhnlicher Temperatur der atmosphärischen Luft ausgesetzt, trübt sich das Wasser erst nach mehreren Stunden, es scheidet sich Schwefel von dem durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zersetzt werdenden Schwefelwasserstoffe als zartes, weissgelbliches, in dem Wasser längere Zeit umherschwimmendes Pulver aus, mit diesem zugleich ein weisses salzartiges Pulver, welches durch Stehen des Wassers an freier Luft durch Verdunsten seines Auflösungsmittels beraubt worden ist, welche Eigenschaft manchen in Mineralwässern vorkommenden sauren kohlensauren Salzen, als denen von Magnesia und Kalk, eigenthümlich ist.

Hat man das Wasser mehrere Tage ruhig hingestellt und untersucht nun den Bodensatz, so überzeugt man sich deutlich von dem Schwefel, dem kohlensauren Kalk und der kohlensauren Magnesia.

Wird das Wasser in einem offenen Gefässe erwärmt, so trübt es sich sehr bald durch sich ausscheidenden Schwefel, kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia und Gips, welche in der Flüssigkeit umherschwimmen; unterbricht man das Verdunsten bald darauf, filtrirt nach dem Erkalten Alles und verdunstet das Filtrirte, so erhält man ein völlig weisses Salz, welches sehr geneigt ist, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen.

Fängt man das Mineralwasser unter dem Spiegel der Quelle in Flaschen auf und verkorkt dieselben so, dass die möglichst geringste Menge atmosphärischer Luft den Raum zwischen Wasser und Kork erfüllt, und verpicht die Flaschen gut, so bleibt das Wasser viele Monate klar und unverändert und würde demnach geeignet sein, gleich den ausländischen Mineralbrunnen, versandt zu werden.

A.

Qualitative Analyse.

a) Um die gasartigen Bestandtheile des Mineralwassers qualitativ zu erforschen, verfuhr ich folgendermaassen:

Mittelst eines entsprechenden Gasentwickelungsapparats wurden aus 1000 Cubikzoll des Mineralwassers, durch Unterstützung von Wärme, alle darin enthaltenen gasförmigen Bestandtheile entbunden und in einem nach cubischem Inhalte graduirten, in der pneumatischen Wanne sich befindenden Cylinder über Quecksilber aufgefangen.

Die erhaltene Menge des Gases betrug 66 Cubikzoll; ich vertheilte das Gasgemenge in mehrere kleine, mit Quecksilber gefüllte Glascylinder.

In den einen Cylinder wurde ein mit destillirtem Wasser befeuchteter Krystall von essigsaurem Bleioxyd durch das Queck-silber zum Gase aufsteigen gelassen. Die Absorption des Gases erfolgte etwas langsam, das Quecksilber stieg allmählig in die Höhe, und als diess aufhörte, wurde dieser Versuch als beendigt angesehen. Hierbei hatte sich das Blei des Schwefels des Schwefelwasserstoffgases bemächtigt.

In einen anderen Cylinder liess ich durch das Quecksilber trocknes kaustisches Kali aufsteigen, welches an einem Claviersaitendraht, der zuvor in einem Platintiegel ausgeglüht worden, befestigt war.

Die Absorption geschah anfangs rasch, später nur langsam, weshalb zur Beendigung des Versuches längere Zeit erforderlich war. Dadurch wurden zwei Gase absorbirt, nämlich kohlensaures Gas und Schwefelwasserstoffgas; aus diesem Grunde zeigte sich hier das Nachdrängen des Quecksilbers bedeutender. Ein mit diesem eben angeführten übereinstimmender Versuch wurde durch Schütteln mit Kalkwasser angestellt.

In einen andern Cylinder wurde das Gasgemenge, welches durch Blei von seinem Schwefelwasserstoffgehalt bereits befreit war, mit einer Aetzkalilösung geschüttelt, über eine solche Auflösung gestülpt, öfters versuchend, ob noch ein Nachdrängen der Auf-

ösung stattfände; als diess nicht mehr der Fall war, wurde das zurückgebliebene Gas in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder geleitet, und dann liess ich zum Gase einige Gran Phosphor aufsteigen. Die Einwirkung desselben wurde bis zu Ende abgewartet, so lange nämlich, als eine Verminderung des Gasvolumens noch bemerkbar war. Der Phosphor verband sich allmählig mit dem Sauerstoffgase, und zurück blieb nur Stickgas.

Durch diese Versuche wurde ich veranlasst, Schwefelwasserstoffgas, kohlensaures Gas, Sauerstoffgas und Stickstoffgas quantitativ zu bestimmen.

b) Um das Ausscheiden des Schwefels zu verhüten, verdunstete ich das Mineralwasser in einer tubulirten Retorte, mit tubulirter Vorlage, an deren Tubus ein Ausgangsrohr für die Gasarten gekittet war, und verschaffte mir eine hinreichende Menge Salz. Das Abdampfen in der Retorte wurde nur so lange fortgesetzt, bis etwa zwei Drittheile der Flüssigkeit verdunstet waren.

Jetzt wurde Alles in eine Porcellanschale gegossen, die Retorte mit destillirtem Wasser nachgespült und die salzhaltige Flüssigkeit im Sandbade bis zur Trockne verdunstet. Das erhaltene Salz war von nicht ganz weisser Farbe. Es wurde nun ein Theil von diesem Salze in der sechsfachen Menge destillirten Wassers gelöst, wo jedoch ein sehr schwer löslicher Salzrückstand verblieb.

Nach dem Aufhellen der Flüssigkeit ward Alles auf ein Filter von Josephpapier gegeben, der Salzrückstand, auf demselben mit destillirtem Wasser ausgelaugt und getrocknet, einstweilen bei Seite gelegt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde in mehrere Theile getheilt und auf folgende Weise geprüft:

	Reagens.	Reaction.	Ursache.
1.	*Aqua hydrosulphurata.*	Keine Andeutung.	Kein Metall.
2.	*Liquor Ammonii sulphurati.*	Keine Andeutung.	Kein Metall.
3.	*Solutio Ammonii muriatici* mit Zusatz von *Liquor Ammonii caustici.*	Keine Andeutung.	Keine Thonerde.
4.	*Liquor Ammonii caustici.*	Weisse Trübung, durch kaustisches Kali nicht verschwindend.	Talkerde.
5.	*Liquor Ammonii oxalici* mit Salmiaklösung.	Weisse wolkige Trübung, nach d. Erwärmen weisser Niederschlag.	Kalkerde.
6.	*Phosphas ammonicus basicus*, zur von N. 5 abfiltrirten Flüssigkeit zugesetzt.	Augenblicklich weisse Trübung, bald nachher weisser Niederschlag und Belegung der Wände des Gefässes mit diesem Niederschlage.	Talkerde.
7.	Chlor-Platin.	Keine Andeutung.	Wed. Kali n. Ammoniak.
8.	*Solutio Plumbi acetici.*	Weisser Niederschlag, in der Kälte nicht völlig durch Salpetersäure verschwindend.	Schwefelsäure.
9.	*Solutio Nitratis Argenti.*	Weisse dickflockige Trübung, durch *Liquor Ammonii caustici* nicht völlig verschwindend.	Chlor- und Jod-Verbindungen.
10.	*Amylum*-Auflösung mit Salpetersäure.	Nach kurzer Zeit in der Mitte der Flüssigkeit sich bildende bläulichrothe Zone, bei +20° R. nach einiger Zeit verschwindend.	Jodmetall.
11.	*Amylum* - Auflösung u. *a*) die geringste Menge Chlor, *b*) eine grössere Menge Chlor.	*a*) bläuliche Färbung, *b*) keine Andeutung.	*a*) Jod, *b*) kein Brom.
12.	Durch Chlorbaryum.	Schnell sich bildender weisser Niederschlag.	Schwefelsäure.

Durch diese Reactionen ersieht man also die Gegenwart von Chlor, Jod und schwefelsauren Verbindungen mit Natrium, Calcium, Magnesium oder deren Oxyden, was das weitere Verfahren uns deutlicher erkennen lassen wird.

Ich komme nun auf den Salzrückstand zurück, welcher auf dem Filter geblieben war. Derselbe wurde mit etwas destillirtem Wasser angerührt und mit verdünnter Salzsäure übergossen, wobei durch Aufbrausen das Entweichen der Kohlensäure sich kund gab.

Indem ich fast dieselben Reagentien wie oben anwendete, so überzeugte ich mich von der Anwesenheit des Gipses, kohlensauren Kalkes, der kohlensauren Magnesia und einer geringen Menge Extractivstoff (Humus).

Bei der chemischen Prüfung der Auflösung, welche erhalten wurde durch wiederholtes Digeriren des trocknen Salzes mit absolutem Alkohol, Vermischen mit Wasser und Verflüchtigen des Weingeistes, fand ich nur salzsaure Magnesia, doch keinen salzsauren Kalk. Ich war nun überzeugt, dass ich bei der quantitativen Bestimmung es mit folgenden Verbindungen zu thun haben würde, als mit:

Chlornatrium,
Chlormagnesium,
Jodmetall,
schwefelsaurer Magnesia,
schwefelsaurem Kalke,
kohlensaurem Kalke,
kohlensaurer Magnesia.

Um mich zu überzeugen, ob nicht auch schwefelsaures Natron vorhanden sei, wurde folgender Versuch angestellt:

Ein Theil des trocknen Salzes wurde mit etwas Kohlenpulver gemengt, durch Besprengen mit einigen Tropfen Baumöl ein derber Teig daraus geformt und das Ganze in einem bedeckten Porcellantiegel eine halbe Stunde lang erhitzt; die Masse schmolz nicht, sondern glühte nur und verflüchtigte Schwefel. Diess war Beweis, dass nicht schwefelsaures Natron vorhanden, denn diess hätte eine Leber gebildet, die, in Wasser gelöst, durch Zusatz einer verdünnten Säure, Schwefelwasserstoff würde entbunden haben; diess war aber keineswegs der Fall, und hierdurch ge-

nugsam erwiesen, dass nur schwefelsaure Magnesia vorhanden sein müsse.

Des Jods wurde schon in der Prüfung der auflöslichen Verbindungen Erwähnung gethan; doch zeigte es sich in so geringer Menge vorhanden, dass die quantitative Bestimmung nicht ganz leicht sein dürfte.

B.

Quantitative Analyse.

a) Gleichwie die Entwickelung der gasartigen Bestandtheile aus dem Mineralwasser bei der qualitativen Analyse bewerkstelligt wurde, so geschah diess auch hier im Wesentlichen auf die nämliche Weise. Es würde mithin unnütz erscheinen, wollte ich das schon Angeführte noch einmal wiederholen.

Ich liess also aus dem Gasentwickelungsapparate die aus 1000 Cubikzoll Wassers frei werdenden Gasarten, 66 Cubikzoll an Volumen, zuerst durch eine in einem Woulff'schen Apparate befindliche saure essigsaure Bleioxydauflösung streichen, in der Absicht, dass alles Schwefelwasserstoffgas gebunden würde, welches auch stattfand. Die saure essigsaure Bleioxydauflösung war zuvor so erwärmt worden, dass über derselben eine Atmosphäre von Essigsäuredämpfen sich befand, damit das kohlensaure Gas nicht mit aufgenommen werden möchte.

Das von der Bleiauflösung nicht verschluckt werdende Gas liess ich unter den mit Quecksilber gefüllten Cylinder treten, welcher mit dem Woulff'schen Apparate in Verbindung gesetzt worden war. In dieses Gasgemenge liess ich, so wie bei der qualitativen Analyse, kaustisches Kali aufsteigen, und hielt dasselbe so lange darin, als noch das Quecksilber im Cylinder aufwärts stieg.

Das nach Beendigung des Processes herausgenommene Kali legte ich in absoluten Alkohol, welcher das im Uebermaass angewandte Kali auflöste, das kohlensaure Kali aber ungelöst zurückliess.

Die Bestimmung des Sauerstoffgases geschah, wie bei der qualitativen Analyse schon beschrieben wurde, durch Phosphor. Aus dem vorhandenen Schwefelblei, kohlensaurem Kali und zu-

rückgebliebenen Stickgas ergaben sich folgende Resultate für die gasförmigen Bestandtheile:

1) Schwefelwasserstoffgas	38,00	Cubikzoll,
2) kohlensaures Gas	20,00	„
3) Sauerstoffgas	1,75	„
4) Stickgas	6,25	„

von denen die letzteren beiden Gase fast nur atmosphärische Luft ausmachen würden.

b) Durch mehrmals angestellte Versuche mit einer und derselben quantitativen Menge des Mineralwassers hatte ich mich überzeugt, dass in einem Quarte (polnischen Maasses = 14845,46 Gran) 240 Gran fester salzartiger Bestandtheile enthalten seien.

Erster Gang.

Bestimmung des Chlormagnesiums.

Es wurden 1000 Gran des Salzes mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung digerirt, die erhaltenen Flüssigkeiten filtrirt, mit destillirtem Wasser vermischt und der Weingeist verflüchtigt.

Die wässrige Auflösung wurde mit basischem phosphorsaurem Ammoniak so lange versetzt, als noch eine Reaction stattfand, sodann zur besseren Lagerung des Niederschlages (von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia) erwärmt, darauf auf einem gewogenen Filter filtrirt; der Rückstand, auf demselben mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet, wog 108,0 Gran, welche 40,462 Gran Chlormagnesium entsprechen.

Das bei den Digestionen mit Alkohol ungelöst gebliebene Salz wurde mit der sechsfachen Menge destillirten Wassers übergossen, durch Umrühren mit einem Glasstabe die Auflösung des Salzes befördert, nach dem Abstehen Alles auf ein gewogenes Filter gegeben, der darauf verbliebene Rückstand mit etwas erwärmtem Wasser gehörig nachgewaschen, sammt dem Filter getrocknet und einstweilen, bezeichnet als: Rückstand, die im Wasser schwer löslichen Salze enthaltend, bei Seite gelegt.

Zweiter Gang.

Bestimmung der Kalkerde, Talkerde und Schwefelsäure aus den in Wasser gelösten Verbindungen.

Zu der Flüssigkeit, welche so eben vom Rückstande abfiltrirt und neutral war, wurde erst eine Auflösung von neutralem salzsaurem Ammoniak, darauf eine neutrale Auflösung des oxalsauren Ammoniaks so lange hinzugefügt, als noch eine Trübung und nach dem Erwärmen ein Niederschlag von oxalsaurem Kalke bewirkt wurde. Das Fällen der Talkerde war durch den Zusatz von salzsaurem Ammoniak verhindert worden. Nach vollendeter Präcipitation und Abstehen wurde Alles auf ein gewogenes Filter gegeben, der Niederschlag auf demselben sorgfältig abgespült und getrocknet. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen oxalsauren Kalkes betrug 29,20 Gran, welche 30,943 Gran schwefelsauren Kalk bilden.

Die von dem Kalkniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde etwas erwärmt, durch Zusatz von freier Salzsäure gesäuert, demnach mit einer Auflösung von salzsaurem Baryt so lange versetzt, als ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entstand, dann wie immer filtrirt und gewaschen; der Rückstand, getrocknet, wog 377,0 Gran schwefelsauren Baryt (von welchem die Schwefelsäure an die Kalkerde und Talkerde gehören).

Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt, trübte sich nicht, reagirte aber sauer, denn, wie man sich erinnern wird, war dieselbe durch Salzsäure sauer gemacht worden, aus dem Grunde, dass nicht mit dem schwefelsauren Baryt zugleich auch oxalsaurer Baryt von dem leicht im Ueberschusse früher zugesetzten oxalsauren Ammoniak niederfalle, und auch damit der schwefelsaure Baryt sich leichter lagern könne.

Diese saure Flüssigkeit wurde durch kaustisches Ammoniak neutralisirt, darauf mit basischem phosphorsaurem Ammoniak so lange versetzt, als noch eine Trübung und nach dem Erwärmen ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bewirkt wurde. Der wie die übrigen Niederschläge behandelte Niederschlag gab nach scharfem Trocknen 355,5 phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Diese Menge phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia entspricht 169,015 schwefelsaurer Magnesia.

Nachdem aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit das kleesaure und phosphorsaure Ammoniak durch salzsauren Baryt zersetzt, der niedergefallene kleesaure und phosphorsaure Baryt durch ein Filter abgeschieden, das überschüssige Chlorbaryum durch kohlensaures Ammoniak entfernt worden war, enthielt die Flüssigkeit nur noch salzsaures Ammoniak und salzsaures Natron. Diese Flüssigkeit wurde anfangs über der Spirituslampe in einer Porcellanschale so lange abgedampft, bis sich in grösserer Menge Salz auszuscheiden anfing, worauf die Porcellanschale in's Sandbad gebracht und daselbst das Salz zur festen Masse ausgetrocknet wurde, dieselbe dann zerrieben, über der Spirituslampe so lange erhitzt, als das flüchtige salzsaure Ammoniak verjagt wurde, darauf das rückständige grau-gelb-weisse Salz in destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt und noch einmal wegen eines möglichen Rückhaltes von salzsaurem Ammoniak wie früher behandelt. Das nach dem Filtriren und Abdampfen der Salzlösung erhaltene Salz, durch Erwärmen zum möglichsten Grade von Trockenheit gebracht, war salzsaures Natron von blendend weisser Farbe und wog 690,0 Gran Chlornatrium (als in grösster Menge in dieser Salzquelle enthalten).

Dritter Gang.

Bestimmung des schwefelsauren Kalkes, kohlensauren Kalkes, der kohlensauren Talkerde und des Extractivstoffes (Humus).

Wie man aus den oben angeführten Bestandtheilen ersieht, so gehe ich jetzt zu dem quantitativen Zergliedern des Rückstandes über, der die in einer geringen Menge Wasser schwer auflöslichen Salzverbindungen enthält und, als solcher im ersten Gange bezeichnet, bei Seite gelegt worden war.

Der getrocknete Rückstand wog nach dem Abzuge des Filters 63,0 Gran. Derselbe wurde mit verdünnter Salzsäure in der Wärme so lange digerirt, bis die kohlensauren Verbindungen in Chlorverbindungen umgewandelt waren, das heisst, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Der Gips blieb grösstentheils mit Humus ungelöst zurück; derselbe wurde mit destillirtem Wasser sorgfältig auf einem gewogenen Filter gewaschen und wog nach gehöriger Austrocknung 31,580 Gran. Diese wurden stark geglüht und liessen 29,500 Gran reinen schwefelsauren Kalk zurück. Die

fehlenden 2,080 Gran gehörten dem Humus zu, welcher durch die Hitze zerstört wurde.

Zu der vom Gips abfiltrirten sauren Flüssigkeit wurde salzsaure Barytauflösung vorsichtig so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag bewirkt wurde; der auf einem gewogenen Filter gewaschene Niederschlag, schwefelsauren Baryt darstellend, wog nach dem Austrocknen 40,0 Gran. Diese Menge schwefelsauren Baryts entspricht 23,398 Gran schwefelsaurer Kalkerde.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde erst mit Aetzammoniakauflösung neutralisirt, darauf mit neutralem kleesaurem Ammoniak unter den früher beobachteten Vorsichtsmaassregeln bis zur vollständigen Niederschlagung der Kalkerde als kleesaure Kalkerde zersetzt; der Niederschlag, wie immer behandelt, wog 30,5 Gran. Diese Menge oxalsauren Kalkes enthält 13,392 Gran Kalkerde, von welcher 9,719 Gran an die Schwefelsäure gehören und damit Gips bilden; die übrigen 3,673 Gran entsprechen 6,526 Gran kohlensauren Kalkes.

Die von dem kleesauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit basischem phosphorsaurem Ammoniak so lange versetzt, als noch Trübung und nach dem Erwärmen ein Niederschlag zu bemerken war.

Die niedergefallene phosphorsaure Ammoniak - Magnesia wurde mit ammoniakhaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet; sie wog 8,25 Gran phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welches Magnesiumoxyd 3,022 kohlensaure Talkerde bildet.

Vierter Gang.

Bestimmung des Chlors und Jods.

Die Art, sich dieser beiden Stoffe quantitativ zu versichern, war in einem und demselben Verfahren begründet. Es wurden nämlich aus 1000 Gran des in der vierfachen Menge destillirten Wassers gelösten Salzes, mit Verwerfung des wohl ausgewaschenen unlöslichen Kalk- und Talkerde-Salzrückstandes, durch salpetersaures Silberoxyd das darin enthaltene Chlor und Jod als Chlor- und Jodsilber vollständig niedergeschlagen; das Jodsilber, durch Salpetersäure ausgezogen, mit im Ueberschusse zugesetztem kaustischem Ammoniak präcipitirt, gab nach dem Trocknen 4,50

Gran Jodsilber, in welchem 2,5 Gran Jodmetall enthalten sind. Diese Menge Jodmetall bildet 2,950 Gran Jodmagnesium.

Das erhaltene Chlorsilber wurde gehörig ausgewaschen, getrocknet und geglüht, es wog 1808,5 Gran Chlorsilber (von welchem das Chlor dem Chlormagnesium und Chlornatrium allein zugesprochen werden muss).

Indem wir nun alle, in dem ersten, zweiten, dritten und vierten Gange auf's Genaueste dargestellten Verbindungen, welche zur quantitativen Bestimmung der laut der qualitativen Analyse erforschten Stoffe durchaus erforderlich waren, nach stöchiometrischen Grundsätzen berechnet hatten, ergaben sich folgende Endresultate:

Gehalt des Wassers an flüchtigen Theilen.		Gehalt des Wassers an festen Theilen.	
1000 Cubikzoll Wasser enthalten 66 Cubikzoll Gase, als:		Vier ein sechstel Quart = 9 Pfund $12\frac{4}{21}$ Loth = 61103,95 Gran polnisches Maass und Gewicht, gaben 1000 Gran feste Bestandtheile, nämlich:	
	Cubikzoll.		Gran.
Schwefelwasserstoffgas	38,00	Chlornatrium (Kochsalz)	690,000
kohlensaures Gas	20,00	Chlormagnesium	40,462
Sauerstoffgas	1,75	Jodmagnesium	2,950
Stickgas	6,25	schwefelsauren Kalk (Gips)	83,841
Summa	66,00 Cbz.	schwefelsaure Magnesia (Bittersalz)	169,015
		kohlensauren Kalk	6,526
		kohlensaure Magnesia	3,022
		humusartigen Extractivstoff	2,080
		Verlust	2,104
		Summa	1000,000 Gran.

Diesen Resultaten zufolge kann man auf 30 Garniec Mineralwasser, so viel als gewöhnlich zu einem Bade für eine er-

wachsene Person gebraucht wird, $3\frac{3}{4}$ Pfund Salzmasse annehmen, so dass an Kochsalz allein ausser den übrigen Salzen in einem jeden solchen Bade $2\frac{3}{4}$ Pfund — an Jodmagnesium über eine Drachme, aufgelöst sind.

Berücksichtigen wir hierbei noch die flüchtigen Bestandtheile: das Schwefelwasserstoff- und kohlensaure Gas, die selbst nach dem Erwärmen immer noch in bedeutender Menge zurückbleiben, so lässt das kräftige Einwirken solcher Bäder auf das allgemeine Hautorgan, so wie auch durch Einsaugung auf die innern Gebilde des menschlichen Körpers, sich hinreichend erklären.

Nach den seit 1835 bisher erprobten ärztlichen Erfahrungen wirkt das Buskoer Mineralwasser im Allgemeinen stark auflösend und durchdringend, vorzüglich auf das Drüsen- und Lymphsystem einwirkend, die Thätigkeit der aufsaugenden Gefässe befördernd, den Rückbildungsprocess begünstigend, umändernd, Se- und Excretionen vermehrend, eröffnend, abführend, schweiss- und urintreibend, und wird sowohl innerlich als äusserlich angewendet.

Den bisherigen Erfahrungen zufolge wird dasselbe selbst von zarten Kindern gut ertragen; an der Quelle getrunken, gewöhnt man sich auch bald an den unangenehmen Geschmack. In der Quantität von 5—10 Bechern (zu 5—6 Unzen) bei Erwachsenen, und 1—2 Bechern bei Kindern innerlich angewandt, empfindet man, ausser einer behaglichen Wärme im Unterleibe, weder im Magen noch in dem Darmcanal irgend eine Beschwerde, und das Wasser wird ganz gut verdaut. Gewöhnlich erfolgen 2, 5 bis 10 keineswegs ermattende Stuhlausleerungen; wirkt es nicht auf den Stuhlgang, so ist ein Klystier nöthig. Wo die Stuhlausleerung vermindert ist, wird dagegen die Urinsecretion vermehrt, wobei sich der Appetit, zuweilen auch der Durst steigert. Dieselben Wirkungen erfolgen auch nach der äusseren Anwendung in Form von Bädern, die in der Temperatur von 23—29° R. in den Vormittagsstunden und immer $1\frac{1}{2}$—2 Stunden vor dem Mittagsessen genommen werden. Während des Gebrauchs derselben entsteht eine Röthe auf der ganzen Oberfläche des Körpers, Ameisenkriechen und Stechen unter vermehrter Hautausdünstung. Oft schuppt sich während der Kur die Haut ab und es tritt ein Badeausschlag ein; arthritische und rheumatische Schmerzen werden

zuweilen vermehrt, was als ein Zeichen glücklichen Erfolges angesehen wird.

Das Mineralwasser ist contraindicirt bei allen durch *Plethora* bedingten oder mit *Plethora* verbundenen Krankheiten, Entzündungen und fieberhaften Zuständen, Neigung zu Blutflüssen, inneren Vereiterungen oder bei Neigung dazu, idiopathischen Brustleiden, Krankheiten rein nervösen Ursprungs, Schwäche der Verdauungsorgane und Neigung zu Durchfall, Erschöpfung der Kräfte durch Blut- und Säfteverlust und endlich bei allen Formen der Syphilis, deren Zufälle durch den Gebrauch dieses Wassers entlarvt und verschlimmert werden.

Dagegen hat es sich vorzüglich heilsam bewährt bei Scropheln in allen Formen (*Scrofula florida* ausgenommen), verjährten scrophulösen Geschwüren, Beinfrass, Knochenauftreibung, Geschwülsten, Verkrümmungen, — chronischem Rheumatismus und Gicht, letzterer besonders, wenn sie von Stockungen und Anschoppungen in den Organen des Unterleibes begleitet wird, — Krankheiten von krankhaft erhöhter Venosität in den der Reproduction vorstehenden Organen, wie Störungen der Verdauungs- und Assimilationsverrichtungen, Verschleimungen, Hämorrhoidalkrankheiten, materieller Hypochondrie und Hysterie, Physkonien und Stockungen in den Eingeweiden des Unterleibes, namentlich der Leber, der Milz, des Uterus, der Drüsen, — Weichselzopf, chronischen Hautausschlägen, besonders Krätze und Flechten, — Krankheiten von Missbrauch metallischer Mittel, namentlich des Mercurs und Bleies, — veralteten rheumatischen, gichtischen, impetiginösen Fussgeschwüren.

Einige hundert Familien besuchten im Sommer 1845 das Bad Busko, theils aus dem Königreiche Polen, theils aus den Gouvernements Grodno, Volhynien, Wilno, Kijow, theils aus Galizien und Preussen; — auch werden einige tausend an der Quelle gefüllte Flaschen Wasser versandt.

Die meisten Kranken kehrten geheilt in ihre Heimath zurück.

LXXXIV.

Ueber das Königswasser.

Von

A. Baudrimont.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Mai* 1846. *Tom. XVII.*)

Berthollet und Davy hielten das Königswasser für ein Gemenge von Untersalpetersäure und Chlor, und diese Ansicht ist meistens von den Chemikern angenommen.

Im Jahre 1831 zeigte Edm. Davy, dass das Königswasser seine Gold auflösende Kraft nicht dem Chlor, welches es enthält, sondern einem eigenthümlichen Gase, welches er chlorsalpetriges Gas nannte, verdanke. Er erhielt dieses Gas, indem er Chlornatrium, Chlorcalcium oder Chlorkalium in gepulvertem Zustande mit Salpetersäure behandelte. Er sammelte dieses Gas auf dieselbe Weise, wie man das trockne Chlor auffängt. Nach Edm. Davy ist das chlorsalpetrige Gas aus gleichen Volumen Stickoxydgas und Chlor und ohne Verdichtung zusammengesetzt. Sein spec. Gew. ist = 1,759. Dieses Gas erhält man auf obige Weise stets mit Chlor gemengt, man sieht dieses aus folgender Gleichung:



$$4NO_6H + 3Cl\,Na = 3NO_6Na + NO_2Cl_2 + Cl.$$

Im Folgenden sind die Resultate neuer über diesen Gegenstand angestellter Versuche mitgetheilt.

Methode der Darstellung des im Königswasser wirkenden Bestandtheils.

Mischt man 3 Gewichtstheile käufliche conc. Salpetersäure, die ungefähr ein spec. Gew. von 1,314 hat, mit 5 Theilen Salzsäure von 1,156, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die nach längerer oder kürzerer Zeit roth wird. Erwärmt man aber bis gegen 86°, so röthet sie sich und giebt einen rothen Rauch, und die Temperatur kann nun bis auf 109,8° gesteigert werden; von da an bleibt dieselbe constant.

Sammelt man das Destillat in einer abgekühlten Vorlage, so

erhält man eine rothe Flüssigkeit; setzt man statt derselben nur ein offenes Gefäss an den Retortenhals, so entweicht ein rothes Gas und es sammelt sich in dem Gefässe eine Flüssigkeit an. Das rothe Gas entwickelt sich schon unter dem Siedepuncte, und wenn dieser bei 109,8° fast constant wird, so zeigt das Erscheinen zweier Producte, dass der Inhalt der Retorte einen constanten Zersetzungspunct bei dieser Temperatur hat.

Lässt man das ganze Destillat zunächst in ein in Eis gestelltes U-Rohr treten, auf welches man ein zweites U-Rohr umgekehrt anbringt, so sammelt sich in ersterem eine klare, an und für sich farblose Flüssigkeit, die von dem rothen Gase etwas aufgelöst behält. Dieses kann man durch das zweite umgekehrte Rohr in Flaschen leiten und auf dieselbe Weise wie das trockene Chlor sammeln. Lässt man es in ausgezogene Glasröhrchen treten, die man mit einer Kältemischung abkühlt, so verdichtet es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die bei einer sehr niedrigen Temperatur siedet und nur in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden kann. Dieses Product ist im Folgenden mit dem Namen *Chlorstickstoffsäure* bezeichnet.

Analyse der Chlorstickstoffsäure.

Die Analyse dieses Körpers wurde auf folgende Weise ausgeführt. Es wurde ein mit Kupferspänen gefülltes Rohr gewogen, die Luft aus demselben durch Kohlensäure ausgetrieben und hierauf die Chlorstickstoffsäure hindurchgeleitet. Nach dem Versuche hatte das Kupferrohr um 2,246 Grm. zugenommen und dabei 0,275 Litr. mit Feuchtigkeit gesättigtes Stickgas unter
0,7412 M. Druck und bei
7,8° Temperatur, oder
0,3258 Grm. reines Stickgas gegeben.

Das Verhältniss $\frac{0,3258}{2,246 + 0,3258} = 0,126$ giebt 0,126 Stickstoff in der Chlorstickstoffsäure an.

Das erhaltene Stickgas enthielt, so viel Sorgfalt auch bei seiner Darstellung angewandt werden mochte, stets eine geringe Menge Stickoxydgas.

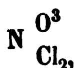
Um das Chlor zu bestimmen, wurden 0,695 Grm. flüssiger Chlorstickstoffsäure, die in ein Glasröhrchen eingeschlossen wa-

ren, in eine Flasche mit Wasser geworfen und nun durch Schütteln bis zum Zerbrechen des Glasröhrchens die Säure in das Wasser gebracht. Aus dieser Flüssigkeit wurde nun das Chlor mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalte ausgefällt. Es waren auf diese Quantität 1,383 Silber erforderlich, welche 0,0452 Chlor äquivalent sind. Das Verhältniss $\frac{0,452}{0,692} = 0,650$ zeigt, dass die Chlorstickstoffsäure 0,650 Chlor enthält.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung der Chlorstickstoffsäure die Formel $NO_3\,Cl_2$ und 1360 als Aequivalent.

Die gefundenen Quantitäten 0,126 Stickstoff und 0,650 Chlor für die Chlorstickstoffsäure geben für den darin enthaltenen Sauerstoff die Zahl 0,224.

Diese Resultate geben die vorhin angenommene Formel, die nun auch auf folgende Weise ausgedrückt werden kann:



$$N \begin{matrix} O^3 \\ Cl_2, \end{matrix}$$

die eine wasserfreie Salpetersäure darstellt, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind.

Siedepunct und spec. Gewicht der Chlorstickstoffsäure.

Bei sehr niedriger Temperatur ist die Chlorstickstoffsäure eine rothe klare Flüssigkeit, die von Dämpfen gleicher Farbe überraucht. Ihr Siedepunct ist — 7,2°. Sie ist daher bei gewöhnlicher Temperatur dampfförmig.

In Gasgestalt ist sie roth und hat einen erstickenden Geruch, der dem des Chlors ähnlich ist. Ihr spec. Gew. wurde auf die Weise bestimmt, dass an ein Fläschchen, in welches sie eingeschlossen war, ein Strich mit einem Diamant gemacht wurde, der den Stand der Flüssigkeit in dem Fläschchen bezeichnete; hierauf wurde die Spitze des Fläschchens, worin die Säure eingeschmolzen war, abgebrochen und nun das Fläschchen bis an den Strich mit Wasser gefüllt. Beide Wägungen und Behandlungen geschahen bei einer Temperatur von + 8°, wobei die Säure sogleich dampfförmig wurde. Die Resultate dieser Bestimmungen sind folgende:

Gewicht der leeren Flasche	3,3812 Grm.
Gewicht derselben mit Säure	5,6862 Grm.
Gew. derselben mit Wasser	5,0665 Grm.
Spec. Gewicht	1,3677 Grm.

Ausdehnungscoëfficient der Säure.

Die Bestimmungen des Ausdehnungscoëfficienten der Säure konnten nicht mit sehr grosser Genauigkeit gemacht werden, weil ein etwas weites Glasrohr angewandt werden musste, um die Säure mittelst eines ausgezogenen Rohrs hineinbringen zu können. Es wurde indessen nichts versäumt, um den Versuch möglichst annähernd zu machen. Es wurde ein Rohr von einem der ganzen Länge nach gleichen Caliber gewählt und davon 20 Centim. abgeschnitten. Das eine Ende wurde wie eine Thermometerkugel aufgeblasen, das andere Ende ausgezogen. Das Rohr wurde nun erst leer gewogen und dann bis über die Kugel mit Quecksilber gefüllt. Hierauf wurde es wieder gewogen und darauf beim Eispunct und dem Siedepunct der Stand des Quecksilbers angemerkt. Hierauf wurde noch eine Quantität Quecksilber in das Rohr gebracht und der Stand des Quecksilbers beim Eispuncte wiederum notirt und das Gewicht bestimmt. Das Instrument wurde nun von Quecksilber entleert, zum Theil mit Chlorstickstoffsäure gefüllt und vor der Lampe zugeschmolzen.

Es wurde dann vertical gerichtet und die Distanz der verschiedenen Zeichen mittelst eines Kathetometers gemessen. Folgendes sind die Resultate:

Gewicht der ersten Quecksilbermenge	26,725 Grm.
Gewicht der zweiten hinzugefügten Quecksilbermenge	1,350 Grm.

Erstes Zeichen bei 0° = 2248,0 Dm.
Erstes Zeichen bei 100° = 2548,5 Dm.
Zweites Zeichen bei 0° = 3280,0 Dm.

Der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers ist 0,000180 für einen Grad zwischen 0 und 100° und der cubische des Glases des Instruments demnach = 0,000032.

Dieser ist grösser als der von Regnault bestimmte, wurde aber beibehalten, weil ihn der Versuch so gab, und es bei der Grösse des Ausdehnungscoëfficienten der Säure wenig ausmachte.

Die mit der Säure angestellten Messungen gaben folgende Resultate:

I.	Zeichen des Quecksilberstandes bei 0°	2316,5 Dm.
	Zeichen der Säure bei 0°	2204,0 Dm.
	Zeichen der Säure bei + 6°	2335,0 Dm.
II.	Zeichen des Quecksilbers bei 0°	2202,5 Dm.
	Höhe d. tiefsten Theiles des Meniskus d. Säure b. 6,4°	2442,5 Dm.
	Höhe d. tiefsten Punctes d. Meniskus d. Säure bei + 18,4°	2909,5 Dm.

Diese Beobachtungen geben für den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten der Chlorstickstoffsäure in Glas

zwischen 0 und 6°	0,0020091,
zwischen 6,4° und 18,4°	0,0035648,

die absolute Ausdehnung ist daher:

zwischen 0 und 6°	0,0020411,
zwischen 6,4° und 18,4°	0,0035968.

Die bedeutende Ausdehnung der Säure darf nicht wundern, wenn man bedenkt, dass dieselbe bei einer den Siedepunct der Säure übersteigenden Temperatur genommen wurde.

Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes der Chlorstickstoffsäure.

Die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes der Chlorstickstoffsäure geschah auf zweierlei Weise. Die eine war die nach Dumas für diejenigen Gase, die, wie z. B. das Chlor, die Metalle angreifen. Die andere war folgende:

Es wurde ein Rohr von 4 Centim. Durchmesser an einem Ende geschlossen, am andern in einer Entfernung von 0,20 M. von seiner Basis ausgezogen und hierauf an die Luftpumpe gebracht. Nachdem es 6mal mit trockner Luft gefüllt war, wurde es vertical auf seine Basis gestellt und dicht daneben ein Thermometer angebracht. Nach einiger Zeit wurde nun das Rohr durch Verdrängung mit dem Dampfe der Chlorstickstoffsäure angefüllt und nun zugeschmolzen. Auf diesem Wege wurden folgende Resultate erhalten:

Luftdruck	75,72
Temperatur der trockenen Luft im Rohr	7,2°
Temperatur des Dampfes	11,8°
Gewichtsüberschuss des Dampfes und der trockenen Luft	0,194 Grm.
Inhalt des Rohres	0,110 Litr.
Volumen des Dampfes	0,004
Gewicht eines Litre des Dampfes der Säure bei 0° und 76 Centim. Druck	3,236 Grm.
spec. Gewicht des Dampfes	2,49.

Der zweite Versuch war nach der Methode von Dumas. Zuvor wurde der Ballon oftmals mit trockener Luft gefüllt. Darauf wurde derselbe bei gewöhnlicher Temperatur, nachdem Chlorstickstoffsäure hineingebracht war, in ein Wasserbad gestellt.

Barometerstand zu Anfang	76,25 C.
Lufttemperatur	7,25°
Gewichtsüberschuss des Ballons bei 8°	0,5015 Grm.
Inhalt des Ballons	0,315 Litr.
rückständige Luft im Ballon	0,041 Litr.
Druck, unter dem sich diese Luft befand	75,72 C.
Temperatur derselben	8,00°
Gewicht von 1 Litre Dampf	3,178 Grm.
spec. Gewicht des Dampfes	2,45 Grm.

Diese Resultate fallen zwar nicht ganz und gar zusammen, lassen aber keinen Zweifel über die vorhin aufgestellte Formel und zeigen, dass die von Edm. Davy angegebene Zusammensetzung nicht die richtige sein kann.

Drückt man die Zusammensetzung der Säure in Volumen aus und nimmt man die ihnen entsprechenden Multipla ihres spec. Gew., so erhält man folgende Rechnung:

$$\begin{array}{llll} N & = 2 \text{ Vol.} & 2 \,.\, 0{,}9727 & = 1{,}9440 \\ O_3 & = 3 \text{ Vol.} & 3 \,.\, 1{,}1057 & = 3{,}3171 \\ Cl_2 & = 4 \text{ Vol.} & 4 \,.\, 2{,}4216 & = 9{,}6864 \end{array}$$

Es wiegen also 9 Volumen d. Elemente 14,9475.

Die eine Bestimmung des spec. Gewichtes aber gab 2,49, die zweite 2,45 und führt zu dem Resultat $\frac{14{,}9475}{6} = 2{,}49$.

Es sind also 9 Volumen des Dampfes der Chlorstickstoffsäure zu 6 Volumen verdichtet, und es enthält folglich 1 Volumen der Säure:

$\frac{1}{3}$ Volumen Stickstoff,
$\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff = 1 Volumen Chlorstickstoffsäuredampf,
$\frac{2}{3}$ Volumen Chlor.

Chemische Reactionen der flüssigen Säure.

Das Studium der Reactionen der Chlorstickstoffsäure wird durch die Flüchtigkeit derselben sehr erschwert; nur indem man sie bei einer sehr niedrigen Temperatur erhält, kann man einige davon erkennen.

Mit *Phosphor* zusammengebracht, verschwindet die Säure, ohne ihn merklich anzugreifen.

Arsen, in Pulverform, wird in eine weisse Masse verwandelt.

Silber, pulverförmig, so wie man es durch Reduction aus Chlorsilber erhält, angewandt, zeigt ein Verbrennen und die Flüssigkeit verschwindet dabei.

Gold wird stürmisch aufgelöst.

Weingeist nimmt, damit zusammengebracht, sogleich den Geruch von salpetrigsaurem Aether an.

Reactionen der dampfförmigen Säure.

Phosphor wird bei gewöhnlicher Temperatur, selbst wenn er geschmolzen wird, nicht vom Dampf der Säure angegriffen. Diese Indifferenz zeigt, dass das Chlor darin nicht frei sein kann.

Antimon und *Arsen* verbrennen sehr lebhaft, wenn man sie gepulvert in den Dampf der Säure wirft.

Wismuth giebt sogleich weisse Dämpfe, aber ohne Flamme.

Kupfer brennt, wenn es bis zum Dunkelrothglühen erhitzt war, sehr lebhaft.

Gold wird vom Dampf der Säure angegriffen.

Kalium wird in der Kälte langsam, beim Schmelzen aber sehr heftig angegriffen.

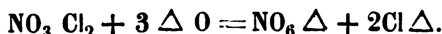
Quecksilber wird sogleich davon angegriffen und es verschwindet dabei die Hälfte des Gases und hinterlässt als Rückstand reines Stickoxydgas, welches ganz und gar von Eisenvitriollösung absorbirt wird.

Bei 0° löst Wasser 0,3918 seines Gewichts von der Säure oder 121 Volumen des Dampfes der Säure auf. Die Flüssigkeit ist roth und verbreitet den Geruch der Chlorstickstoffsäure. Ihr spec. Gew. ist 1,1611. Schliesst man diese Flüssigkeit in ein Glasrohr ein und setzt man sie mehrere Monate lang dem Sonnenlichte aus, so ändert sie ihre Farbe nicht, während sie sich in scheinbar gut verschlossenen Gefässen, selbst im Dunkeln, bald verändert.

Die Säure röthet trocknes Lakmuspapier nicht, bleicht es aber nach Verlauf eines Tages; im feuchten Zustande, so wie man es gewöhnlich hat, wird es geröthet.

Die Chlorstickstoffsäure sättigt die Basen nicht; leitet man sie in die Lösung derselben, so erhält man Gemenge von salpetersauren Salzen und von Chlorverbindungen.

Da hierbei kein Gas frei wird, so muss man schliessen, dass die Säure die Constitution der Salpetersäure habe, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind, die aber bei Behandlung mit Basen wieder gegen den Sauerstoff derselben ausgetauscht werden, so wie es die folgende Gleichung ausdrückt:



$$NO_3\,Cl_2 + 3\,\triangle\,O = NO_6\,\triangle + 2Cl\,\triangle.$$

LXXXV.

Ueber die quantitative Bestimmung des Kupfers.

Von

J. Pelouze.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Tom. XVII. Août* 1846.)

Die vorliegende Abhandlung ist als Fortsetzung der vor einigen Monaten über denselben Gegenstand erschienenen zu betrach-

ten *). In jener war nur ganz kurz mein neues Verfahren der Kupferbestimmung angegeben. Wiewohl es mir bekannt ist, dass man seit der Zeit schon vielfache Anwendung von meinem Verfahren gemacht hat, so glaube ich, dass die Details, auf die ich jetzt eingehen will, nicht unnütz sein werden, da sie jetzt auf mehrfache Weise in's Praktische übergehn. Ausserdem ist dieser Vorgang noch mancher Anwendung, die ich hierin mittheilen werde, fähig.

Man erinnere sich, dass mein Verfahren sich darauf gründet, dass das Kupfer aus seinen ammoniakalischen Lösungen durch Schwefelnatrium früher als die meisten übrigen Metalle, namentlich früher als Blei, Zinn, Zink, Kadmium, Eisen, Antimon, Wismuth und Arsenik, gefällt wird.

Da keines dieser Metalle eine gefärbte Lösung giebt, so ist die Grenze der Fällung durch die Entfärbung leicht zu erkennen.

Stellt man die Analyse bei gewöhnlicher Temperatur an, so hat sie ihre grossen Schwierigkeiten. Das Schwefelkupfer sammelt sich sehr langsam und säuert sich sehr schnell, und man kann es nicht verhüten, dass sich nicht eine kleine Menge anderer Metalle, namentlich Blei, mit niederschlagen; man merkt dieses daran, dass diejenige Menge Schwefelnatrium, die hinreichend ist, um eine gewisse Quantität Kupfer allein auszufällen, nicht mehr hinreicht, sobald man das Kupfer zuvor mit Blei gemengt hat. In letzterem Falle behält die Flüssigkeit eine deutlich blaue Farbe.

Wenn man im Gegentheil Flüssigkeiten bis zum Sieden bringt, so bedarf man genau dieselbe Menge der Schwefelnatriumlösung, um dieselbe Gewichtsmenge Kupfer zu fällen, mag man das Metall rein oder mit Bleioxyd versetzt anwenden.

Es erfordert diese Fällungsweise des Kupfers, auf die sich die neue Methode der Analyse gründet, nun einige Erläuterungen.

Fällt man bei gewöhnlicher Temperatur, so enthält der Niederschlag den Schwefel und das Kupfer zu gleichen Aequivalenten, er ist also Cu S im Hydratzustande.

Kocht man diesen gut ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnten Lösungen von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd, so entfärben sie sich. Fügt man noch Ammoniak hinzu, so ist die Absorption des Oxyds durch die Schwefelverbindung noch

*) S. d. Journ Bd. XXXVII, S. 449.

viel schneller, und wenn die Menge Ammoniak beträchtlich und das Oxyd im Ueberschusse vorhanden ist, so ist dieser Niederschlag, wenn die Temperatur nicht über 75—80° gestiegen ist, ein Oxysulphür = 5 Cu S, CuO von constanter Zusammensetzung. Man kann hieraus schliessen, dass diese Verbindung nicht auf salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxydammoniak wirkt.

Erhöht man aber die Temperatur bis gegen 90° und besser noch gegen 95—100°, so kann dieses Oxysulphür noch eine neue Quantität Oxyd aufnehmen.

Es bleibt aber eine gewisse Menge zu Oxydul reducirtes Kupfer in der Lösung, ohne diese zu färben, neben einem oder mehreren Oxysulphüren, was man leicht mit Schwefelnatrium erkennt.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass man eben so wenig bei einer sehr niedrigen, als bei einer sehr hohen Temperatur operiren darf. Glücklicherweise ist die Sache leicht zu erledigen. Das Oxysulphür 5Cu S, CuO bildet sich schon bei 50—60° und erst bei 80—85° fängt es an, auf Kupferoxydammoniak weiter einzuwirken, und man kann es leicht dahin bringen, diese Grenze nicht zu überschreiten, man braucht der siedenden Flüssigkeit unter allen Umständen nur noch Ammoniak hinzuzufügen, wodurch die Temperatur so weit sinkt.

Der Körper 5CuS, CuO ist eine ganz bestimmte Verbindung, denn unabhängig von der Analyse, die mit Sorgfalt angestellt war, habe ich mich überzeugt, dass 1 Grm. Kupferoxyd, um gefällt zu werden, dieselbe Menge Schwefelnatrium bei 60—80°, bei 85 und 90° erfordert, wenn das Kochen nicht zu lange unterhalten wurde; man bedarf fast dasselbe Volumen; erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen muss man etwas mehr Schwefelnatriumlösung hinzufügen. Jedenfalls scheint es mir am besten zu sein, die Flüssigkeit bei 75° zu erhalten, bei welcher Temperatur sich das Schwefelkupferoxyd 5CuS, CuO sehr schnell bildet. Ich schlage daher vor, die Analysen bei einer Temperatur von etwas mehr als 75° anzustellen; man kann nach einiger Uebung leicht dahin kommen, dieses ohne ein Thermometer zu erreichen.

Nach diesen Beobachtungen kann ich die Details aufzählen. Ich werde 1) die Bereitungsweise des Schwefelnatriums; 2) die Methode, wodurch man die Reinheit des Probekupfers erkennt; 3) d e Methode, die Schwefelnatriumlösung zu bestimmen; 4) die Art und Weise der Analyse von Legirungen; 5) die Analysen der

Kupfersalze, namentlich der schwefelsauren; 6) diejenigen der Kupfererze beschreiben. Ich beschliesse diesen ersten Theil der Analysen mit der Angabe von Mitteln, durch die man die Gegenwart höchst geringer Mengen von Zink oder Kadmium nachweisen kann. Der zweite Theil meiner Abhandlung bezieht sich auf die relativen Zusammensetzungen der Kupfermünzen und der gebräuchlichsten Bronzen, und schliesslich gebe ich noch Analysen von Medaillen aus früherer und späterer Zeit.

Darstellungsweise des Schwefelnatriums.

Die Methode, dasselbe auf dem einfachsten und bequemsten Wege zu erhalten, scheint mir die zu sein, dass man in eine Aetznatronlauge von 26° des Aräometers Schwefelwasserstoff leitet. Diese Lauge ist die gewöhnliche Seifensiederlauge.

Den Schwefelwasserstoff kann man beliebig aus Schwefelantimon oder Schwefeleisen darstellen, ich ziehe es aber vor, dazu Schwefelbaryum oder Schwefelstrontium anzuwenden, die ich aus schwefelsaurem Salze durch Glühen mit Kohle erhalte.

Diese Schwefelverbindungen werden in Stücken von Nussgrösse in eine tubulirte Flasche von 2—3 Litres Inhalt gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur mit der im Handel vorkommenden Salzsäure, ungefähr mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, zersetzt.

Nach Verlauf einiger Stunden eines raschen und schnell absorbirten Stromes findet man in dem Gefässe eine reichliche Krystallisation von zum Theil etwas gelblich gefärbtem, zum Theil farblosem Schwefelnatrium.

Wenn das Schwefelwasserstoffgas aufgehört hat, sich zu entwickeln, sammelt man die Krystalle und wäscht sie mit kleinen Mengen kalten Wassers. Man bereitet damit die Normalflüssigkeit.

Hierzu nimmt man ungefähr 135—140 Grm. dieser Krystalle und löst sie in etwa 1 Litr. Wasser. Hat man viele solche Analysen zu machen, so bereitet man sich auf einmal gleich mehrere Litres derselben. Man lässt sie sich durch Absetzen klären, es scheidet sich dabei stets eine kleine Menge Schwefelblei aus, welches wahrscheinlich aus der Schwefelsäure, die man zur Darstellung des Natrons anwendet, herrührt.

Die Lauge wird ganz farblos und klar. Man beurtheilt ihre Concentration durch einen Versuch mit 1 Grm. reinem Kupfer.

Man löst diese Quantität in 5 oder 6 Centigrm. käuflicher Salpetersäure, fügt 40—50 Grm. Ammoniak hinzu, bringt diese Flüssigkeit zum Sieden und giesst nach und nach die Schwefelnatriumlösung aus der Bürette dazu. Diese Lösung muss so beschaffen sein, dass, um 1 Grm. Kupfer zu fällen, eine Quantität von 29 — 31 Cb. C. davon erfordert wird. Mit den eben angegebenen Quantitäten nähert man sich diesen Grenzen, aber man muss häufig noch ein wenig Schwefelwasserstoffwasser hinzufügen.

Man kann auch das im Handel vorkommende Schwefelnatrium anwenden, wenn man nur die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln beachtet.

Diese Auflösungen von Schwefelnatrium bleiben mehrere Monate lang farblos, selbst in Gefässen, in welchen man Luft gelassen hat. Es trübt sich kaum durch Säuren. Als Reagens scheint es mir alle anderen Schwefelbasen zu übertreffen, und gewiss wird man es in vielen Fällen dem Schwefelammonium vorziehen.

Probe auf Reinheit des Kupfers.

Man findet im Handel auf galvanoplastischem Wege dargestellltes Kupfer, welches rein ist, oder kann es auf diesem Wege herstellen.

Das in der Schweiz raffinirte Kupfer, welches man in sehr dünnen Platten erhält, ist ebenfalls rein genug.

Man darf das Kupfer nicht anders für rein halten, als nach Anwendung folgender Reagentien.

Es muss in Salpetersäure durchaus klar auflöslich sein und auch bei Zusatz von Ammoniak klar bleiben. Es muss ferner das damit dargestellte Oxysulphür 5 CuS, CuO nach gutem Auswaschen ohne Wirkung auf eine geringe Menge Kupferoxydammoniak bei einer Temperatur von 75° sein. Schwefelsäure und Salzsäure dürfen keinen Niederschlag darin hervorbringen. Hat ein Kupfer diese Eigenschaften, so kann man es anwenden, nur hat man einen geringen Sauerstoffgehalt zu fürchten, und es scheint mir daher das galvanoplastische Kupfer den Vorzug zu verdienen. Jedenfalls ist es gut, ein Kupfer immer erst mit galvanoplastischem Kupfer in seinem Verhalten zu Schwefelnatrium zu vergleichen.

Diese Methode ist so genau, dass man mittelst derselben die im Handel vorkommenden Knpfersorten vergleichen kann. Diejenigen, die beim Auflösen in Salpetersäure den geringsten Rückstand lassen, erfordern auch weniger von der Schwefelnatriumlösung.

Der Rückstand in Salpetersäure ist gemeiniglich Zinn und Antimon. Ein einziges Mal habe ich eine Spur Gold darin bei einer Medaille gefunden.

Einen Niederschlag mit Ammoniak von Eisen und Blei erhält man häufig bei käuflichem Kupfer, bei Münzen und Medaillen. Bei mehr als 1—2 Tausendtheilen an Eisen reagirt dieses Kupfer schon auf die Magnetnadel.

Bestimmung des Gehaltes der Flüssigkeit.

Man wägt ein Grm. Kupfer, bringt es in einen Kolben von ungefähr 2 Decilitres Inhalt, giesst mit einer Pipette 5—6 Cb. C. reiner Salpetersäure, so wie sie im Handel ist, dazu, lässt nach vollendeter Reaction erkalten und giesst 50 Cb. C. käufliches reines Ammoniak mittelst eines Fläschchens, welches die Quantität fasst, hinein.

Hierauf bringt man die Flüssigkeit im Ballon zum Sieden, es geschieht dieses im Allgemeinen bei 50°, und giesst nur tropfenweise die Normalflüssigkeit hinein.

Während eines grossen Theiles des Versuches kann man die blaue Farbe noch erkennen, gegen das Ende unterbricht man das Kochen eine halbe Minute lang, während welcher Zeit sich die Flüssigkeit hinlänglich klärt, um die blaue Farbe noch erkenntlich zu machen. Man fährt mit diesem Zusatz der Normalflüssigkeit so lange fort, bis die Flüssigkeit farblos wird.

Die Temperatur darf bei Beendigung des Versuchs nicht 80° überschreiten. Es ist aber leicht, sich davor zu verwahren, denn die Flüssigkeit müsste sehr lange sieden, wenn durch das nicht mehr gasförmig entweichende Ammoniak die Temperatur höher sollte steigen können. Lässt man die Flüssigkeit über einer Lampe mit sehr kleinem Docht sieden, so kann dieses 20 Min. anhalten, ehe die Temperatur jene Grenze erreicht, die Zeit des Versuches selbst aber ist in 8 bis 15 Min. beendigt.

Es ist nützlich, bei dem Probiren sich an eine ungefähr gleiche Menge Flüssigkeit zu gewöhnen und immer dieselben

Quantitäten der Normalflüssigkeit hineinzugiessen, um am schnellsten die nöthigen Mengen beurtheilen zu können. Man wende z. B. die Flüssigkeiten so an, dass man im Kolben ungefähr ein Volumen von 100 Cb. C. hat, die also etwa enthält:

Salpetersaures Kupferoxyd	8	Cb. C.
Ammoniak	50	„
Schwefelalkali	30	„
Waschwasser	12	„

Probe einer Legirung.

Es können im Allgemeinen zwei Fälle eintreten, man kennt den Gehalt der Legirung entweder approximativ oder gar nicht.

Im ersteren Falle nimmt man ungefähr 1 Grm. Kupfer; wäre es z. B. eine Medaille von 0,950 Gehalt, so würde man 1,05 derselben anwenden; wäre es z. B. Kanonenmetall, dessen Gehalt ungefähr 0,9, so würde man 1,1 Grm. davon abwägen.

Im zweiten Falle giebt eine vorläufige Probe auch die approximative Bestimmung, ein wesentlicher Umstand, um grosse Genauigkeit zu erreichen.

Man löst nun die Probe in 200 Cb. C. Salpetersäure auf. Ein unlöslicher Rückstand zeigt die Gegenwart von Antimon und von Zinn an; ist dieser bedeutend, so setzt man einige Tropfen Salzsäure dazu, um das Zinn und Antimon aufzulösen und sich zu überzeugen, ob die Legirung vollständig gelöst ist. Man muss ferner in diesem Falle auch etwas Blei hinzusetzen, weil dieses die Zinnsäure schneller fallen macht. Es ist bequemer, das Blei in Lösung von bekanntem Gehalte vorräthig zu haben, als metallisches dazu abzuwägen.

Ist nun die Legirung vollkommen gelöst, so fügt man 50 Grm. Ammoniak hinzu, bringt zum Sieden und tröpfelt die Normalflüssigkeit hinein.

Während der längsten Zeit der Analyse braucht die Flüssigkeit nicht klar zu sein, denn man erkennt die blaue Farbe noch; sobald dieses so unmittelbar nicht mehr möglich ist, muss man das Kochen unterbrechen, um die Farbe erkennen zu können, und nach Beendigung liest man die Bürette ab.

Hätte man 29,5 Cb. C. davon verbraucht, und hätte die Normalflüssigkeit selbst 30 Cb. C. auf 1 Grm. Kupfer erfordert, so

hätte man: 0,983 desselben. Wären diese nun in 1,1 einer Legirung enthalten gewesen, so würde diese also 0,893 Kupfer enthalten.

Ist Zinn zugegen, so klärt sich die Flüssigkeit ein wenig schwieriger; statt einige Secunden muss man einige Minuten die Flüssigkeit absetzen lassen, um an der obernSchicht die Farbe erkennen zu können.

Geringe Spuren zu Oxydul reducirten Kupfers bleiben häufig in der Flüssigkeit gelöst und machen, dass diese an der Oberfläche nach Beendigung des Versuchs ein wenig blau wird; sie sind eben so wie die in schwefelsaures Kupferoxyd übergeführten Mengen des Niederschlags zu vernachlässigen, sobald nur die übrigen Bedingungen erfüllt sind.

Diese Behandlungsweise giebt sehr genügende Resultate. Man kann durch hinreichende Mengen Ammoniak verhüten, dass der Siedepunct über 75° steigt und so das Thermometer entbehren. Es ist dabei indessen immer einige Gefahr, die man durch Anwendung desselben umgehen kann.

Probe von Kupfererzen.

Sehr häufig können diese eben so wie die Legirungen analysirt werden. Nach der Behandlung mit Königswasser giesst man auf das Product Ammoniak im Ueberschuss und bestimmt mit der Normalflüssigkeit den Kupfergehalt. Ich habe manche Kupfererze in einer halben Stunde analysirt. Sehr eisenreiche Erze bringen ein Hinderniss mit sich, indem sich das Eisenoxyd sehr schwer sammelt; es ist besser, es in diesem Falle abzufiltriren und das Kupfer auf gewöhnlichem Wege zu bestimmen. Es ist in jedem Falle gut, nicht mit zu verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Analysen von Kupferoxydsalzen, namentlich vom schwefelsauren Kupferoxyd.

In der Färberei braucht man grosse Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Grünspan. Es ist nützlich, den Kupfergehalt darin schnell finden zu können. Das schwefelsaure Oxyd enthält fast immer Eisen und Zink, die schwer davon zu trennen sind. Ausserdem enthält es häufig noch Mangan.

Wenn man, wie im Salzburger Vitriol, nur einige Procente Kupfer hat, und das Uebrige Eisensalz ist, so fällt man das Eisen erst mit Ammoniak. Das gefällte Eisenoxyd behält stets eine Quantität Kupferoxyd.

Hat man einen Vitriol, der etwa $\frac{1}{4}$ Kupfer enthält, so wendet man 4 Grm. davon an. Wenn ein vorläufiger Versuch zeigt, dass eine solche Menge von 4 Grm. viel weniger Schwefelnatrium erfordert, um 1 Grm. Kupfer zu entfärben, so ist es gut, eine zweite Probe mit demselben Salze zu machen, indem man so viel nimmt, dass dadurch 1 Grm. Metall approximativ bestimmt wird.

Anwendung dieses Verfahrens, um äusserst kleine Mengen fremder Metalle, namentlich Zink, im Kupfer zu finden.

Es ist gezeigt, dass das Kupfer aus seinen Auflösungen früher gefällt wird als Blei, Antimon, Zink, Kadmium, Eisen, Wismuth und Arsenik. Es wurde ferner gezeigt, dass die Schwefelverbindungen dieser Metalle, wenn sie mit salpetersaurem Kupferoxydammoniak gekocht werden, diese entfärben, indem sich 5 CuS, CuO bildet. Ich habe hiervon Anwendung gemacht, um kleine Mengen von Zink in Kupfer oder seinen Verbindungen nachzuweisen.

Ich löste 10 Grm. Kupfer und 5 Milligrm. Zink auf. Die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit wurde bei ihrem Siedepunct mit Schwefelnatrium gefällt. Der Niederschlag von 5CuS, CuO und von Schwefelzink wurde von der Lauge getrennt und mit Ammoniak und einigen Milligrammen salpetersauren Kupfers gekocht. Das Schwefelzink wurde dadurch zersetzt und gelöst, vom Rückstand abgegossen und nun das Kupfer aus dieser Lösung mit Schwefelnatrium ausgefällt. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe entstand dann mit demselben Schwefelnatrium ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, der auf einem Filter gesammelt wurde. Man sieht, dass man noch einfacher auf folgendem Wege verfahren kann; man setzt zu der mit Schwefelnatrium ausgefällten Flüssigkeit ein wenig Kupferoxydammoniak, kocht, wodurch das Zink wieder in die Lösung tritt, und fällt nun vorsichtig das überschüssige Kupfer zuerst, dann weisses Schwefelzink aus. Beträgt der Zinkgehalt 5—6 Procente, so findet man das Zink unmittelbar als weissen Niederschlag, nachdem die Flüssigkeit sich entfärbt hat, ausgefällt.

Eins der besten Mittel, die Reinheit des Kupfers zu erkennen, ist, zu prüfen, ob sein Oxysulphür 5CuS, CuO nicht auf salpetersaures Kupferoxyd wirkt. Es ist indessen zu merken, dass, wenn man dadurch ein Kupfer prüfen will, man das Oxysulphür bei einem geringen Ueberschuss von Schwefelalkali bilden muss, weil die andern Metalle in diesem Falle gefällt werden.

Man hält die Gegenwart des Zinks in den Bronzen für schädlich, es soll viele kleine Höhlungen in dem Metalle machen. Wenn schon nicht alle Officinen dieser Ansicht sind, so kann man mittelst dieser Methode noch halbe Procente Zink darin nachweisen.

Auf ähnliche Weise kann man nun, indem man das Ammoniak durch Kali oder Natron ersetzt, bei solchen Metallen, deren Oxyde in diesen Körpern löslich sind, verfahren. Hr. Flores Domente hat bei seiner Arbeit über die Bestimmungen des Bleies gezeigt, dass von den verschiedenen Metallen, die es in seinen Legirungen begleiten und die schon genannt sind, das Kupfer sich zuerst niederschlage und mehr oder weniger sich in der alkalischen Lauge früher vor den übrigen schwefle. Man versteht daher leicht, wie nach dem Fällen des Kupfers mit Schwefelnatrium diese verschiedenen Metalle in der Lösung bleiben müssen, und wie sie darin gefunden werden können.

Zusammensetzung von Münzen und Bronzen.

Um einigermaassen das Verhältniss der verschiedenen Sous zu einander kennen zu lernen, welche wirklich in Circulation sind, wurden auf's Geradewohl 4300 Stück zu 10 Centimen und 11,400 zu 5 Centimen geprüft. Zusammen machten sie einen Werth von 1000 Frc. aus, wovon 430 Frc. in 10-Centimen- und 570 in 5-Centimenstücken enthalten waren.

Die Untersuchung dieser Sous führte zu folgender Repartition.

10 - *Centimen* - *Stücke*.

A. 10 belgische.
B. 40 republikanisch-französische (*tête de liberté*) rothe.
C. 230 Louis XVI. (*Sous de cloches*) weiss-rothe.
D. 50 Louis XVI. (*Sous de cloches*) gelb-weisse.

E. 140 Louis XVI. (*Sous de cloches*) weiss-graue.
F. 1950 Louis XVI. (*Sous de cloches*) weisse.

5-Centimen-Stücke.

90 belgische.
10 englische.
30 russische und schwedische.
L. 3570 republikanisch-französische (*tête de liberté*) rothe.
K. 10 republikanisch-französische (*tête de liberté*) weisse.
G. 30 Louis XVI. (*Sous de cloches*) weisse.
H. 60 Louis XVI. (*Sous de cloches*) weiss-rothe.
I. 2010 Louis XVI. (*Sous de cloches*) weisse.
J. 5500 Louis XVI. und Louis XV. rothe.

Ich habe für jede dieser Species von Sous den Kupfergehalt bestimmt. Die Analysen gaben im Mittel:

	Gehalt.	Gewicht.
Belgische	995	19,56
A.	900	20,00
B.	941	22,16
C.	934	23,35
D.	756	23,00
E.	780	25,00
F.	870	20,50
belgische	985	9,94
englische	993	9,41
russische und schwedische	987	12,5
G.	793	13,0
H.	915	13,0
I.	875	10,2
J.	998	9,8
K.	925	10,2
L.	940	10,0.

Es resultirt hieraus, dass 1000 Frc. Sous (einfache und doppelte) 206,37 Kilogrm. wiegen, in welchen das Kupfer 192,167 K. beträgt.

Man kann dieses aus folgender Tabelle sehen:

Zahl der Stücke.	Gewicht eines Stückes.	Gewicht der Legirung.	Gehalt derselben.	Gewicht des Kupfers darin.
10	19,5	0,195 K.	995	0,194 K.
40	20,0	0,800	900	0,720
1880	22,2	41,736	941	39,274
230	23,3	5,359	934	5,000
50	23,0	1,150	756	0,869
140	25,0	3,500	780	2,730
1950	20,5	39,975	870	34,780
90	9,94	0,894	985	0,881
10	9,41	0,094	993	0,093
30	12,5	0,375	987	0,370
5500	9,8	53,900	998	53,792
3570	10,0	35,700	940	33,558
100	10,2	1,020	925	0,944
30	13,0	0,390	793	0,309
60	13,0	0,780	915	0,714
2010	10,2	20,502	875	17,939
15700 gaben		206,370 Legirung, worin		192,167 Kupfer enthalten sind.

Wenn man nach A. die Masse der Kupfermünze, die in Umlauf ist, berechnet, so würde eine Summe von 30 Millionen Frc. 6,191100 Kilogrm. wiegen und darin das Kupfer 5,765010 Kilogrm. betragen.

A. *Münzen, die seit* 1719 *bis* 1800 *ausgemünzt sind.*

Königliche Sous, im Mai 1719 u. Aug. 1738 ausgegeben 5,244000
Glockenkupfer-Sous, Gesetz vom 6. Aug. 1791 14,232000
Tête de liberté-Sous, Gesetze vom 19 Octbr. V und 19. Febr. VI 19,691000

Summa 39,167000.

Wovon abzuziehen sind:

1) 3 Millionen, die nach den jonischen Inseln versandt sind,
2) 12 Millionen, die ungefähr in den 57 von Frankreich getrennten Departements geblieben sind,

15 Millionen.

Demnach würden in runder Summe bleiben:	24,000000
Es müssen aber für ungesetzmässige und fremde hinzugefügt werden:	6,000000
Es ist demnach eine Kupfermasse in wirklichem Umlaufe von	30,000000.

Hätte man diese Münzen geschmolzen und den Gehalt bestimmt, so würde die erhaltene Legirung einen Kupfergehalt von 0,931 haben.

Es schien mir wichtig, zur Zeit, wo die Sous eingeschmolzen werden sollen, ihnen so viel als möglich ein gutes Mittel zu geben.

Es giebt deren drei Typen:

1) Die rothen Sous von Louis XVI. und Louis XV.
2) Die Glockenkupfer-Sous (einfache und doppelte).
3) Die Sous von affinirten Glocken (*Tête de liberté*, einfache und doppelte).

1) *Sous von Louis XV. und Louis XVI.*

Jahreszahl.	Gehalt.
1766	976
1774	993
1778	990
1782	998
1784	994
1785	996
1786	994
1789	998
1790	996
1791	993
1791	996.

Das Mittel aus diesen Analysen giebt für den Gehalt an reinem Kupfer 0,993.

2) *Glockenkupfer-Sous (einfache und doppelte).*

Jahreszahl.	Gehalt.	Jahreszahl.	Gehalt.
1791	886	1792	856
1791	713	1792	869
1791	805	1792	895

Jahreszahl.	Gehalt.	Jahreszahl.	Gehalt.
1791	896	1792	872
1791	880	1792	878
1792	839	1792	884
1792	893	1792	903
1792	934	1792	910
1792	790	1793	869
1792	766	1793	841
1792	850	1793	850
1792	891	1793	857
1792	928	1793	815
1792	869	1793	723
1792	869	1793	793
1792	897	1793	882
1792	965	1793	860.
1792	941		

Das Mittel aus diesen Analysen giebt für den Kupfergehalt: 0,862 reines Kupfer.

Man hat eine grosse Menge dieser Münzen eingeschmolzen und eine Legirung erhalten, deren Gehalt 860 war; diese Zahl kommt dem Mittel der vorigen Analysen sehr nahe, die mit einzelnen Münzen angestellt wurden.

Die Glockenkupfermünzen sind von sehr verschiedenem Gehalt, und so konnte auch das Mittel nur dadurch gewonnen werden, dass man eine grosse Anzahl derselben analysirte. Ausserdem enthalten sie aber mehr Zink als man glauben sollte. Die Quantität dieses Metalles schien mir im Mittel 5—6 Procent zu betragen. Auch findet man darin geringe Mengen Eisen und Antimon.

Das Zinn, welches fast immer darin vorkam, habe ich nicht bestimmt.

3) *Sous der Republik (gereinigtes Glockenkupfer, tête de liberté, einfache und doppelte).*

Sie sind roth und gut erhalten, die Analysen gaben:

Jahr.		Jahr.	
VIII	962	VIII	948
VII	938	VIII	959

Jahr.	V	952	Jahr.	VIII	965
	VII	937		V	940
	V	940		V	939
	VIII	954		VII	958
	V	957		VIII	970
	VII	980		V	937
	VII	973		VII	954
	VIII	965		VIII	964
	VIII	954		VIII	960
	VIII	958		VII	947.

Das Mittel aus diesen Analysen giebt 0,955 als Gehalt an reinem Kupfer.

Es wurden eine grosse Menge dieser Münzen eingeschmolzen, und die daraus erhaltene Legirung gab einen Kupfergehalt von 0,965; der Gehalt ist dem gesetzmässigen von 0,960 sehr nahe.

Diese Sous sind nicht so sehr in ihrem Gehalte verschieden als die Glockenkupfer-Sous. Sie halten meistens ein wenig Blei.

Ausser diesen Kupfermünzen habe ich noch viele andere, sehr alte analysirt und folgende Resultate erhalten.

1609	1,000
1636 (*double tournois*)	0,978
1642 (*double tournois*)	0,998
1645 (*liard*)	0,898 (Zinn)
1649 (*dénier tournois*)	0,965 (Zinn und Zink)
1657 (*liard*)	0,894 (kein Zinn, viel Zink).

Englische Münzen.

	Jahreszahl.	Gewicht.	Gehalt.	Fremde Metalle.
Georg IV.	1823	16,79	993	Zinn, Blei
Wilhelm IV.	1831	18,75	993	Zinn
Georg III.	1797	26,9	997	Zinn
Victoria.	1838	9,41	1000	„
Wilhelm IV.	1837	4,71	997	Zinn
Georg III.	1806	8,85	983	Blei
Georg IV.	1827	9,20	998	Zinn
Victoria.	1841	18,96	999	„
Victoria.	1841	9,37	1000	„
Georg III.	1806	8,57	996	Zinn.

Preussische Münzen.

Jahreszahl.	Gewicht.	Kupfergehalt.
1790	7,48	983
1807	14,65	994
1800	4,85	991
1808	5,95	991
1841	1,48	980
1841	5,95	983.

Schwedische Münzen.

Jahreszahl.	Gewicht.	Kupfergehalt.
1747	13,15	986
1761	14,05	974
1733	13,91	997
1839	7,82	996
1809	?	982.

Mittel aus russischen Sous von 1811 und 1812, 12 Analysen, = 0,990.

Belgische Münzen.

Jahreszahl.	Gewicht.	Kupfergehalt.
1837	9,95	996
1837	9,94	967
1833	19,56	993
1793	7,10	970.

Portugiesische Münzen.

Jahreszahl.	Gewicht.	Kupfergehalt.
1741	11,55	983
1743	5,77	998
1827	?	834 (Zink, Zinn, Eisen).

	Jahreszahl.	Gewicht.	Kupfergehalt.
Dänische	1771	11,0	990
	1771	10,6	992
Sardinische	1826	9,67	992
Westphälische	1810	2,47	998
Monaco	1838	?	993
Indische Compagnie	1827	11,73	1000.

Diese letzteren waren sämmtlich käufliches Kupfer ohne Zusatz.

Man findet in den Münzsammlungen unter dem Namen *Monnerons* eine Sorte von Medaillen, die sich durch Zartheit ihres Gepräges und Vollkommenheit ihrer Form auszeichnen. Sie enthielten sämmtlich 970—980 Kupfer, und Zink und Zinn zu gleichen Theilen. Sie sind gegen Ende der Regierung Louis XVI. geschlagen.

Das beste Verhältniss, um allen Bedingungen einer Münze Genüge zu leisten, wird das von 96—98 Procent Kupfer sein.

Noch ältere Münzen und Medaillen, namentlich solche aus der Zeit der römischen Kaiser, waren entweder 1) Kupfer oder 2) Bronze aus Kupfer und etwa $\frac{1}{10}$ Zinn. Das Minimum von Zinn war 4 Procent und das Maximum 20 Procent. Die mit viel Zinn waren am besten erhalten. Endlich fand sich noch eine 3. Art, die eine Art Messing waren; sie enthielten auch ein wenig Zinn und Eisen und nicht selten Spuren von Blei. Eine dieser Medaillen enthielt auch Kadmium. Das Zink machte darin gewöhnlich 15—16 Procente aus.

LXXXVI.

Ueber das Spratzen des Silbers

sind von H. Rose*) neue Beobachtungen mitgetheilt worden, von welchen das Folgende ein Auszug ist. Nach Vorausschikkung einiger historischer Notizen bemerkt der Verf., dass man bis jetzt die Erscheinungen des Spratzens nur beobachtet hat, wenn die Oberfläche des Silbers mit Luft in Berührung war. Sie können aber auch unter andern Umständen stattfinden.

*) Poggendorff's Annalen, 1846. 6.

Schmilzt man einen Regulus von reinem Silber unter einer Decke von Potasche oder von Kochsalz, oder von einem Gemenge von beiden Salzen, so findet man nach dem Erkalten und dem Zerschlagen des Tiegels den Regulus mit ebener blanker Oberfläche unter der Salzdecke.

Wirft man aber auf die geschmolzene Masse einige Krystalle von Salpeter oder von salpetersaurem Natron und lässt langsam erkalten, so findet man, dass der Silberregulus unter der geschmolzenen Decke des Salzes auf dieselbe Weise gespratzt hat, als wenn das Silber allein, ohne Salzdecke, beim Zutritt der Luft geschmolzen und erkaltet wäre. Die Decke des Salzes hatte gewöhnlich eine Höhe von drei bis vier Zoll. Da das specifische Gewicht der angewandten Salze mehr als das Doppelte vom Wasser ist, so war der Druck, unter welchem das Spratzen stattfand, ausser dem der Atmosphäre, nicht ganz so bedeutend wie von einem Fuss Wasser oder von einem Zoll Quecksilber.

Der Sauerstoff, welchen das Silber unter der Decke des Salzes aufgenommen hatte, ist ihm durch das salpetersaure Salz zugeführt worden. Es ist hierbei bemerkenswerth, dass der Sauerstoff aus demselben bis zu dem Silber auf dem Boden des Tiegels hat dringen können, da der Salpeter ein leichteres specifisches Gewicht hat, sowohl als Kochsalz wie auch als Potasche. Und wäre auch sein specifisches Gewicht etwas schwerer als das der genannten Salze, so würde doch während der Sauerstoffentwickelung der sich zersetzende Salpeter auf der Oberfläche des geschmolzenen Salzes erhalten werden. Die geschmolzenen Salze müssen sich daher wie zwei Salzauflösungen von ungleichem spec. Gewicht innig mischen, wenn das salpetersaure Salz noch nicht allen Sauerstoff verloren hat, der aus demselben, wenn es nicht mit leicht verbrennlichen Körpern in Berührung gebracht wird, sich nur langsam entwickelt.

Damit das Spratzen des Silbers unter einer dicken Salzdecke vor sich gehen kann, ist es nothwendig, dass dieselbe aus leicht schmelzbaren Salzen besteht, und dass das Silber früher erstarren kann, ehe dieselbe ihren flüssigen Aggregatzustand verliert.

Vermehrt man nach dem Zusatze des salpetersauren Salzes das Feuer sehr stark, so findet man oft nach dem Erkalten den Regulus mit ebener Oberfläche. Diess geschieht aber wohl nur

dann, wenn das Spratzen schon stattgefunden hatte und der Regulus von Neuem zum Schmelzen gebracht worden ist.

Wenn Chlorsilber durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali reducirt wird, so hat der erhaltene Regulus stets eine vollkommen ebene Oberfläche. Man kann fragen, warum in diesem Falle kein Spratzen stattfindet, da bei der Reduction sich neben Kohlensäuregas auch Sauerstoffgas entwickelt, das von dem reducirten Silber aufgenommen werden könnte. Aber die Zersetzung des Chlorsilbers durch kohlensaures Alkali findet schon bei einer so niedrigen Temperatur statt, dass bei derselben nicht einmal das alkalische Chlormetall, noch viel weniger das Silber geschmolzen zu sein braucht. Wenn die Temperatur darauf bis zu dem Puncte erhöht wird, dass das Silber zum Schmelzen gebracht wird, so ist lange vorher schon das Sauerstoffgas entwichen.

Es findet daher auch kein Spratzen des Silbers unter einer dicken Salzdecke statt, wenn man auf die geschmolzene Masse eine Substanz wirft, die zu schnell Sauerstoffgas entwickelt, wie chlorsaures Kali. Der Verf. hat vermittelst desselben unter denselben Verhältnissen, wie er die salpetersauren Alkalien anwandte, nie ein Spratzen des Silbers bewirken können, auch wenn es in bedeutender Menge genommen wurde.

Dahingegen kann das zweifach-chromsaure Kali ein Spratzen des Silbers veranlassen, wenn man Krystalle dieses Salzes in einen Tiegel bringt, in welchem feines Silber unter einer dicken Decke von Kochsalz zum Schmelzen gebracht worden ist. Es bildet sich hierbei Chromoxyd, das nach Auflösung des Kochsalzes und des entstandenen einfach-chromsauren Kali's als feine talkartige Schüppchen erhalten werden kann, welche den Blättchen von manchem Chloritschiefer ähnlich sind.

Schmilzt man Silber unter einer breiartigen Salzdecke, so findet kein Spatzen statt, auch wenn dem Metall hinreichend Sauerstoff zugeführt wird. Wirft man z. B. gepulverten Braunstein auf geschmolzenes Kochsalz, das über einem Regulus von feinem Silber fliesst, so lange, bis das Salz dadurch dickflüssig geworden ist, so findet man die Oberfläche des Silbers eben. Bisweilen indessen hatte der Regulus starke Verästelungen in die Höhe getrieben, die oft von der Länge eines Zolles waren. Aber diese gingen nur von dem Rande des Silbers aus, da, wo dasselbe die

Wände des Tiegels berührte; die Oberfläche des Metalls war auch in diesem Falle eben. Vielleicht hatte der Braunstein, der gegen Kochsalz ein bedeutend hohes specifisches Gewicht hat, beim Hineinwerfen Silber in die Höhe getrieben, das dann sogleich erstarrt war.

Hierbei fand immer ein Verlust an Silber statt. Der Verf. sah sich daher genöthigt, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung des Kochsalzes auf metallisches Silber anzustellen. Die Erscheinungen, die hierbei stattfinden, sind von Einfluss für die Erfolge, die bei den Processen thätig sind, welche mancher Methode der Amalgamation der Silbererze vorhergehen.

Schon Winkler hat gezeigt, dass das metallische Silber in der lichten Rothglühhitze das Kochsalz zerlegt, dass sich Chlorsilber bildet und dass die Menge des sich bildenden Chlorsilbers mit der Zartheit des metallischen Silbers steigt, welches mit dem Kochsalze in Berührung kommt*). Beim Rösten von feinem Blattsilber mit Kochsalz konnte er fast die ganze Menge des Metalls in Chlorid verwandeln; Silberfeile wurde aber nur zum Theil auf diese Weise verändert. Winkler giebt nicht an, welche Veränderung das Kochsalz, nachdem es das Chlor an das Silber abgetreten hat, erleidet.

Plattner hat später diese Versuche wiederholt und bestätigt. Er röstete ferner Gemenge von fein zertheiltem Silber und Kochsalz theils mit einem grossen Ueberschuss von Eisenoxyd, theils mit Kupferoxyd; es wurde aber durch diese Zusätze die Menge des sich bildenden Chlorsilbers nicht vermehrt.

Der Verf. hat die Versuche in Thontiegeln aus der Porcellanfabrik von Meissen mit gut passenden Deckeln angestellt, so dass der atmosphärischen Luft während des Versuchs nur ein sehr beschränkter Zutritt gestattet werden konnte.

Wurde ein Silberregulus mit Kochsalz in einem solchen Thontiegel lange in einem Windofen geschmolzen, so verflüchtigte sich ein grosser Theil des Kochsalzes; aber das geschmolzene Salz enthielt viel Chlorsilber, löste sich deshalb in vielem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit auf, die durch Zusatz von Ammoniak klar wurde. Aus der klaren ammoniakalischen Lösung

*) Die europäische Amalgamation der Silbererze; von Winkler, S. 176.

schlugen Säuren das Chlorsilber wiederum nieder. Der Silberregulus hatte an Gewicht verloren.

Je länger das Schmelzen fortgesetzt wurde, desto grösser war natürlich dieser Gewichtsverlust. Ein Regulus von 27,8 Grm., mit 4 Loth Kochsalz $2\frac{1}{2}$ Stunden bei sehr starker Hitze geschmolzen, hatte sich um 0,75 Grm., also um 2,7 Proc. vermindert. Während dieses langen Schmelzens war das Kochsalz vollständig verflüchtigt worden; der Regulus hatte nicht gespratzt, wahrscheinlich wohl, weil die letzten Theile des Salzes sich verflüchtigt hatten, als das Metall schon angefangen hatte, zu erstarren.

Bei Versuchen, bei welchen das Erhitzen nicht so lange fortgesetzt wurde und nur ein Theil des Kochsalzes sich verflüchtigt hatte, war der Gewichtsverlust nicht so bedeutend. Ein Silberregulus von 27,05 Grm., mit 8 Loth Kochsalz geschmolzen, hatte einen Gewichtsverlust von 0,35 Grm., also von 1,29 Procent erhalten. Derselbe, noch einmal mit 6 Loth Kochsalz geschmolzen, wog 0,3 Grm. weniger, der Gewichtsverlust betrug also 1,12 Proc.

In beiden Fällen war zwar die Auflösung des Kochsalzes stark milchig und es setzte sich aus ihr viel Chlorsilber ab, aber sie zeigte sich gegen die Reagenzpapiere nicht im mindesten alkalisch. Die filtrirte Auflösung gab, mit salpetersaurer Quecksilberoxydulauflösung im Uebermaasse versetzt, nur, wie reine Kochsalzauflösung, einen vollkommen weissen Niederschlag. Andererseits entwickelte der geschmolzene Silberregulus, mit Wasser in Berührung gebracht, durchaus keine Gasbläschen, so dass man fragen kann, auf welche Weise sich das Natrium abgeschieden hat. Offenbar hat sich dasselbe als Natron mit den entweichenden Dämpfen des Kochsalzes verflüchtigt. Diess ist wenigstens glaublicher, als dass es mit der Masse des Tiegels ein Silicat gebildet hat.

Jene Ansicht wird dadurch wahrscheinlicher gemacht, dass die Bildung des Chlorsilbers durch Schmelzung von Kochsalz und Silber vermehrt wird, wenn man in der schmelzenden Masse die Oxydation des Natriums begünstigt. Ein Silberregulus von 38,9 Grm. wurde mit 8 Loth Kochsalz geschmolzen; in die geschmolzene Masse wurde Braunstein geworfen. Der Gewichtsverlust des Silbers betrug 0,7 Grm. oder 1,8 Procent. Der procentische Verlust wäre unstreitig noch höher ausgefallen, wenn eine gerin-

gere Menge des Silbers angewandt wäre, denn gewiss ist hierbei, um eine grössere Menge von Chlorsilber zu erhalten, die Masse des Silbers gleichgültiger, als die des Kochsalzes und als die Dauer des Schmelzens. Das Kochsalz hatte sehr viel Chlorsilber aufgenommen, aber die filtrirte Auflösung zeigte sich auch in diesem Falle nicht im mindesten alkalisch, auch hatte sich nicht die geringste Spur von *Chamaeleon minerale* gebildet. Die ganze Menge des Natrons war also im Entstehungsmomente abgeschieden worden.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Natron und von Chlorsilber in der geschmolzenen Masse ist auch in sofern nicht gut möglich, da beide bekanntlich sich augenblicklich auf trocknem Wege zersetzen. Die Bildung des Chlorsilbers wird also nur dadurch bedingt, dass das Natron in dem Maasse abgesondert wird, als es entsteht.

Wird Silber mit Kochsalz geschmolzen und in die geschmolzene Masse Krystalle von salpetersaurem Natron geworfen, so hat man freilich auch einen, wiewohl geringen, Verlust von Silber. Aber dieser Verlust rührt von dem Spratzen des Silbers her, wodurch sehr kleine Metallkügelchen beim Zerschlagen des Tiegels eingesprengt in der Salzmasse gefunden werden. In derselben ist kein Chlorsilber aufzufinden; sie reagirt auch in der Auflösung stark alkalisch.

Eben so wenig bildet sich Chlorsilber, wenn ein Silberregulus mit einem Gemenge von Kochsalz und kohlensaurem Natron geschmolzen und in die geschmolzene Masse salpetersaures Natron geworfen wird. Der Gewichtsverlust des Silbers ist unbedeutend, beträgt kein halbes Procent und entsteht durch eine Menge von kleinen, schon mit den Augen, besser durch die Loupe, sichtbaren Silberkügelchen, die durch das Spratzen in die Salzmasse gedrungen sind.

Eben so wie das Silber kann auch das Kupfer das Kochsalz zersetzen. Wird reines Kupfer unter einer Kochsalzdecke geschmolzen, so entweichen die Kochsalzdämpfe mit azurblauer Flamme; die zurückbleibende Salzmasse aber sieht fast wie reines geschmolzenes Kochsalz aus. In Wasser aufgelöst, giebt sie eine etwas milchige Trübung, aber reagirt nicht alkalisch. Sie

löst sich klar in Ammoniak, die Auflösung ist schwach blau, aber durch's Stehen wird die blaue Farbe intensiver. In dem Kochsalz ist also Kupferchlorür enthalten.

Schmilzt man eine Legirung von Silber und von Kupfer mit Kochsalz, so wird nur, selbst wenn das Silber in der Verbindung vorwaltet, Kupferchlorür, nicht Chlorsilber, gebildet und das Kupfer schützt das Silber gegen den Angriff durch das Salz. Ich wandte zu diesen Versuchen 12löthiges Silber (preussische Thaler) an.

Die Auflösung der Salzmasse ist auch in diesem Falle nie alkalisch. Aber die Verflüchtigung des Kochsalzes und die Bildung des Kupferchlorürs ist weit beträchtlicher, wenn der Versuch in Thontiegeln, als in hessischen Tiegeln angestellt wird. Offenbar wird diese Wirkung durch die grössere Porosität der Thontiegel hervorgebracht. — Ein preussischer Thaler, mit 6 Loth Kochsalz im Thontiegel geschmolzen, zeigte einen Verlust von 0,43 Grm., oder von 1,93 Proc. — Die Legirung, noch einmal mit 7 Loth Kochsalz in einem hessischen Tiegel ungefähr eben so lange geschmolzen, gab einen Verlust von nur 0,15 Grm. oder von 0,69 Proc.

Die Erscheinungen, welche Kupfer und Wismuth beim Erstarren zeigen, haben zwar mit dem Spratzen des Silbers Aehnlichkeit, aber die Ursache ist, wie schon Karsten bemerkt, eine andere als beim Silber.

Beim Golde hat man nie ein Spratzen bemerken können, auch dem Verf. gelang es nicht, die Erscheinung hervorzubringen, als er Gold unter einer Decke von Potasche und Kochsalz schmolz und Salpeter auf die geschmolzene Masse warf.

Auch beim Erstarren grosser Massen von Quecksilber zeigte sich keine Erscheinung, welche Aehnlichkeit mit dem Spratzen des Silbers hatte.

LXXXVII.

Notiz über den Fruchtzucker.

Von

Soubeiran.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série, T. X. Juill.* 1846.)

Der Fruchtzucker hat in seiner Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene nach links zu drehen. Man erhält aus dieser Lösung eine blumenkohlartige körnige Krystallisation, die aber nach Biot Traubenzucker ist. Der Fruchtzucker krystallisirt also nicht; die Krystalle, die sich aus seiner sirupdicken Lösung abscheiden, sind Traubenzucker, der von diesen abgegossene Sirup aber behält sein Drehungsvermögen nach links unverändert bei und enthält unveränderten Fruchtzucker.

LXXXVIII.

Leimzucker.

H. Laurent hat den Leimzucker, der schön krystallisirt war, analysirt und fand 32,10 %C; 6,66 H; 18,92 N; er leitet daraus die Formel ab: $C_4 H_5 N O_4$, diese giebt C=32,0; H=6,66; N=18,66; O=41,68; demnach wäre der Leimzucker isomerisch mit dem Urethylan. Wenn 1 Aeq. Wasser zu Hippursäure gerechnet wird, so findet man $C_{18} H_9 NO_6 + HO = C_{14} H_6 O_4 + C_4 H_5 NO_4$. (*Compt. rend. XXII. p.* 789.)

LXXXIX.
Versuch über die Nahrung der Pflanzen.

Vom
Fürsten zu ***Salm-Horstmar.***

Da die Frage, „ob Getreidearten ohne Humus, ohne Ulminsäure und ohne faulende organische Ueberreste zu einer üppigen Vegetation und zu einem reichlichen Fruchtansatz bis zur völligen Reife gebracht werden können, so wie es bei einer gehörigen landwirthschaftlichen Düngung der Fall ist?“ wohl noch nicht genügend beantwortet ist durch Versuche, so wurde folgender Versuch angestellt.

Es wurde eine Erde zusammengemengt aus folgenden Theilen:

208 Grammen gut geglühter Sand, dessen Farbe nach seinem Glühen roth war.

208 Grammen grobgepulverter, Talkerde enthaltender, gelblich-weisser Kalkmergel, geglüht, bis er anfing alkalisch zu reagiren und er nach dem Glühen eine blassröthliche Farbe hatte.

3 Grammen ausgelaugte und wieder geglühte Buchenasche, in welcher alle Kohlentheilchen verbrannt waren.

0,5 Grammen schwefelsaurer Kalk.

1 Gramm pulverisirte weiss gebrannte Knochen.

0,156 Grammen salpetersaures Ammoniak, welches in destillirtem Wasser gelöst und damit die Erde durchfeuchtet wurde.

Nachdem das Ganze gut durchmengt war, wurden noch einige zuvor geglühte Brocken von rothem Ziegelstein eingemengt und nun die ganze Mengung in ein Glasgefäss ohne Bodenöffnung gefüllt, nachdem zuvor der untere Raum 3 Zoll hoch mit zuvor geglühten Ziegelsteinstückchen von der Grösse einer Erbse ausgefüllt war. Der Raum, welchen die obige Erdmengung erfüllte, hatte 8 Zoll Tiefe, so dass die Wurzeln im Ganzen einen Spielraum von 11 Zoll Tiefe hatten.

Hierauf wurde am 27. März ein in destillirtem Wasser gekeimtes Haferkorn, ein Korn von einem Oelgewächs, dem sogenannten Sommerraps, und einige Tage später ein Korn Buchweizen ein-

gepflanzt und nun mit destillirtem Wasser reichlich begossen, so oft die Erde anfing trocken zu werden.

Am 9. April wurden noch zugesetzt 0,05 Grammen phosphorsaures Natronammoniak, am 6. Mai 0,08 Grammen phosphorsaures Kali und etwas in destillirtem Wasser fein zertheilte Kieselgallerte aufgegossen und 1 Gramm ausgelaugte geglühte Buchenasche auf die Oberfläche der Erde gestreut.

Am 16. Mai wurden 0,12 Grammen salpetersaures Ammoniak, in destillirtem Wasser gelöst, aufgegossen.

Am 18. Mai noch 3,5 Grammen ausgelaugte geglühte Buchenasche auf die Erde gestreut.

Am 22. Juni endlich 0,15 Grammen salpetersaures Ammoniak, in destillirtem Wasser gelöst, aufgegossen.

Die Samen waren kräftig aufgegangen. Die Haferpflanze hatte am 6. Mai Blätter von 12 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll Breite, stand ausserordentlich üppig und schön und blühte am 16. Juni. Am 30. Juli war der Hafer vollkommen reif und hatte 3 Halme, deren längster 3 Fuss hoch war.

Ein Halm	trug	78	Haferkörner,
ein anderer	„	47	„
der 3.	„	28	„
	Summa	153	Körner.

Diese Haferkörner wogen zusammen ohne Kelchspelzen 3 Grammen, bei 85° R. getrocknet. Das Stroh der 3 Halme wog 2,95 Grammen, bei 78° getrocknet.

Die Pflanze des Sommerrapses wuchs etwas weniger üppig. Der Same war am 30. Juli reif. Der Stengel war 22 Zoll hoch, trug 18 Schoten mit 240 vollständigen schwarzen Körnern, welche

	wogen	0,524	Grammen,	bei 82° getrocknet,
die leeren Schoten	„	0,423	„	bei 75° getrocknet,
der Stengel	wog	0,492	„	desgleichen.

Die Buchweizenpflanze war 22 Zoll hoch, aber sehr arm an Blättern und Blüthen und trug nur 5 vollständige Körner. Die ganze abgeschnittene Pflanze wog = 0,657 Grammen, bei 75° getrocknet.

Aus diesem Resultat scheint zu folgen:

1) dass wenigstens der Hafer, ohne Humus und ohne in Verwesung begriffene organische Ueberreste, sehr üppig wachsen

und reichlich Frucht tragen kann, wenn der Boden nur die nöthigen anorganischen Bestandtheile, Wasser und eine gewisse Menge salpetersaures Ammoniak enthält;

2) dass die Pflanzen, welche hier zum Versuche dienten, ihren Wasserstoff weder aus organischen Ueberresten, noch aus den 0,426 Grammen salpetersaurem Ammoniak beziehen konnten, weil das Gesammtgewicht dieser Pflanzen ohne die Wurzeln

7,389 Grammen betrug

und man wohl 6 p. C. Wasserstoff, also circa 0,42 Grm. Wasserstoff als darin vorhanden annehmen darf. Das Wasser dürfte also wohl eine Quelle des Wasserstoffes gewesen sein.

XC.

Berichtigung, Herrn C. Löwig's und A. Kölliker's angebliche Entdeckung der Cellulose im Thierreich betreffend.

Von

C. Schmidt,

Dr. med. und phil., Privatdocent zu Dorpat.

Im Herbst und Winter 1844 mit einer physiologisch-chemischen Untersuchung der wirbellosen Thiere beschäftigt, publicirte ich in den ersten Tagen des Januars 1845 die wichtigsten Resultate derselben in einer besondern Schrift:

Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere.

Eine physiologisch-chemische Untersuchung

von

Dr. Carl Schmidt.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn.

1845,

im Auszuge in Wöhler's und Liebig's Annalen Bd. LIV. S. 284 — 330. *Zweck* der Untersuchung war die *Erörterung einiger Fragen der allgemeinen Physiologie*, nämlich:

1) Lässt sich der vergleichenden *Anatomie* (Formlehre) eine vergleichende Chemie (Mischungslehre) parallelisiren, d. h. werden gewisse in Bau, Lebensweise etc. übereinstimmende Thiergruppen auch durch eigenthümliche *Mischungs*verhältnisse ihres *Baumaterials* charakterisirt, und zwar, ganz besonders, gehen mit letztern immer eigenthümliche *mikroskopische Structurverhältnisse* Hand in Hand? (s. S. 11 — 13 a. a. O.)

2) Lassen sich *materielle* Unterschiede zwischen Thier und Pflanze statuiren oder nicht? (s. ebend.)

Ich gelangte zu folgenden Hauptresultaten:

1) Alle *Gliederthiere* werden durch einen besondern, ihre Hüllen constituirenden Stoff, das schon Odier bekannte *Chitin*, charakterisirt. Ich stellte dessen chemische Natur durch zahlreiche Elementaranalysen und Stickstoffbestimmungen, durch's Studium der Zersetzungsproducte etc. fest. (A. a. O. S. 32 — 43, Annalen S. 298 — 311.)

2) Der Mantel der *Ascidien* (*Tunicaten Lamark*) besteht aus einer, *der Cellulose der Pflanzen identisch* zusammengesetzten *stickstofffreien* Substanz, wie es auch höchst wahrscheinlich bei den nah verwandten *Salpen* der Fall ist. (A. a. O. S. 61 — 65, Annalen S. 318 — 320.)

Ich behielt mir die weitere Verfolgung dieser Thatsachen vor (*a. a. O. S.* 8) *und werde sie am geeigneten Ort binnen Kurzem mittheilen.*

Ich erwähne in dieser Hinsicht, dass ich namentlich die *Anneliden* einem genauern Studium unterworfen, die physiologisch, wie chemisch evident den Gliederthieren beizuzählen sind, und

dass ich zum Ueberfluss noch zahlreiche einfache und zusammengesetzte *Ascidien*, so wie die morphologisch nah verwandten *Salpen* in Betreff der einmal constatirten Thatsache des Vorkommens der Cellulose untersucht und die früheren Angaben bestätigt gefunden; endlich

dass *Medusen* und *Polypen* andere Mischungsverhältnisse zeigen, die ich seiner Zeit ausführlicher erörtern werde.

Dass Nerven- und Muskelprimitivfasern durch's ganze Thierreich hindurch keine wesentlichen physiologischen und chemischen Differenzen zu zeigen scheinen, wie ich's durch Elementaranalysen, mikrochemische Untersuchungen etc. ermittelt und a. a. O. mitgetheilt, u. a. m., gehört nicht hieher; ich muss den Leser des-

halb auf die Originalarbeit verweisen. Auch in Betreff dieser Thatsache habe ich seither Manches ausführlicher erörtert und werde es seiner Zeit im Zusammenhange mittheilen.

Unter dem pomphaften Titel:

„*Ueber die Existenz einer ternären, mit der Cellulose identischen Substanz in einer ganzen Classe wirbelloser Thiere, den Tunicaten*“

treten jetzt die Herrn C. Löwig und A. Kölliker (*Comptes rendus*, *Tom. XXII. p.* 38, übersetzt in diesem Journal Bd. XXXVII, S. 439 — 441) mit einem fast wörtlichen Abdruck *meiner* Angaben auf, nur mit dem Unterschiede, dass *sie* sich als Entdecker proclamiren!!

Diess Auftreten musste natürlich vor der *Pariser* Academie geschehen, da diese Herrn voraussetzen konnten, dass *meine* Arbeit *für ihre Zwecke* in *Deutschland* zu bekannt war.

Durch wörtliches Nebeneinanderstellen des *Originaltextes* mit der Copie werde ich mir im Folgenden erlauben, das *wahre Sachverhältniss* aufzuklären *).

Der Aufsatz dieser Herren beginnt:

„Schmidt hatte im vorigen Jahre das Vorhandensein einer der Cellulose verwandten Substanz in der *Phallusia mammillaris* und *Frustalia salina Ehr. angezeigt;*“ —

Genauere Angabe, *wo* diese „*Anzeige*“ und auf welche Gründe hin sie erfolgt, wäre natürlich *zu riskant* gewesen, da ich sie nicht blos „*angezeigt*,“ sondern zur *Evidenz* und über jeden Zweifel erhaben, *bewiesen!* Doch hören wir weiter:

„*wir wurden hierdurch zur Anstellung chemischer und mikroskopischer Untersuchungen veranlasst, um die Wahrheit der Angabe auf eine bestimmte* (?) *Weise festzustellen, dass im Thierreiche eine stickstofffreie, der Cellulose verwandte Substanz vorkomme, und, im Falle eine solche Substanz sich fände, zu ermitteln, wie die elementare Structur der durch sie gebildeten Theile beschaffen sei.*“

---

*) Ich muss bemerken, dass das betreffende Heft der *Comptes rendus* durch einen zufälligen Umstand hier noch nicht erschienen, ich mich also im Folgenden auf die citirte Uebersetzung in diesem Journal beziehe, was mir Niemand, der die sorgfältige Redaction der Artikel im letzteren kennt, verargen wird.

Im Vorwort meiner Brochüre sage ich ausdrücklich (a. a. O. S. 7): „Sie (die Untersuchungen) sind der Ausdruck von Thatsachen, die ich im Laufe des Sommers (1844) durch, R. Wagner's und Wöhler's freundliche Theilnahme vielfach unterstützt und angeregt, in ihren Instituten (d. h. dem physiologischen Institut und chemischen Laboratorium zu Göttingen) ermittelt" — ich habe im ganzen Verlauf der Arbeit überall *gleichzeitig mikroskopische Untersuchungen* über die physiologische Structur und die Veränderungen, die sie durch Einfluss chemischer Agentien erleidet, angestellt und aufgeführt, bediene mich seit Jahren fast tagtäglich dieses dem Naturforscher unentbehrlichen Instruments, was Herr A. Kölliker u. a. aus meinen frühern Untersuchungen über Pflanzenschleim und Bassorin (Uebergänge vom Stärkemehl zur Cellulose während der Zellenentwickelung), Liebig's Annalen, Bd. LI, S. 29—62, wo ich mich sehr bestimmt über die Unentbehrlichkeit des Mikroskops bei derartigen Untersuchungen aussprach, aus meinen Beobachtungen über Krystallogenese und meinen neuesten mikro-krystallometrischen Untersuchungen ersehen mag — ich bin mit R. Wagner, einem Manne, der das Mikroskop gleichzeitig mit J. Müller, Puckinje und Ehrenberg zuerst in Deutschland allgemeiner eingeführt, der sich durch die ausgezeichnetsten embryologischen Forschungen bereits ein Ehrendenkmal in der Wissenschaft gesichert, als Herr A. Kölliker noch keine Idee von der Bedeutung des Mikroskopes hatte, dem ich mit Freuden viel zu verdanken gestehe, persönlich befreundet, arbeite täglich in seinem Observatorium, in seiner Gegenwart, und ein Herr A. Kölliker *) erlaubt sich, die Wahrheit meiner Angaben auf eine bestimmte Weise feststellen, ermitteln (soll

*) Bekanntlich ist's nicht das erste Mal, dass Herr Kölliker sich unter dem grosssprecherischen Vorwande, als „*Vermittler*", „*Bestätiger*" etc. aufzutreten, die Entdeckungen Anderer anmaasst. Ein Beispiel der Art, liefert u. a. seine „Erweisung der Selbstständigkeit und Abhängigkeit des *sympathicus*," Zürich 1844, in der er Bidder's und Volkmann's *beweisende Messungsreihen* ignorirend, ein paar beliebige Zahlen aus dem Zusammenhange reisst, damit das Original in den Hintergrund zu schieben sucht, ein paar *längst vor ihm* von Krimer, Hannover u. A. gemachte zweifelhafte Beobachtungen über den Ursprung der Primitivfasern von Ganglienzellen wieder vorbringt und auf solche Elemente *sich* mit grosser Selbstgefälligkeit als unfehlbares Orakel producirt. — Ein halbes Dutzend ähnlicher Quiproquos finden sich u. a. im eben erschienenen physiologischen Jahresbericht für 1844 (Müller's Archiv) — es ist hohe Zeit, dass solch literarischem Unfug durch ernste Kritik gesteuert werde.

heissen: *nach*ermitteln!) zu wollen, wie die elementare Structur der durch sie gebildeten Theile beschaffen sei!! Ich habe endlich den ganzen *chemischen* Theil unter Wöhler's Leitung, in täglicher Mittheilung von Thatsachen und leitenden Ideen, also unter Augen meines hochgeehrten Freundes, ausgeführt, der vor 10 *Jahren schon so Ausgezeichnetes* geleistet, als Herr C. Löwig bisher *falsche Angaben* in die Welt gesetzt, — und ein Herr C. Löwig ist arrogant genug, „die Wahrheit von *Angaben* (*opinions?*) auf eine *bestimmte* Weise *feststellen* zu wollen," die *ich* durch *Elementaranalysen*, zweimalige genaue *Stickstoffbestimmung* mit *entschieden negativem* Resultat etc. nicht nur „*angegeben*", sondern *evident* und *unumstösslich bewiesen*!!"

Doch hören wir weiter; die Herren C. Löwig und A. Kölliker gehen zur Darstellung der *Thatsachen* über — bequemerer Vergleichung halber will ich, wie gesagt, den Originaltext *meiner* Schrift von 1844/45 und die „*note à l'académie de Paris*" jener Herren von 1846 *wörtlich* nebeneinanderstellen:

Note der Herren A. Kölliker u. C. Löwig, Professoren in Zürich, der Pariser Academie eingereicht und publicirt, 1846, *Tom.* XXII, *pag.* 38 *ihrer Comptes rendus* (*übersetzt in diesem Journal*, *Maiheft* 1846, *S.* 439.)	*C. Schmidt, Dr. Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere. Braunschweig*, 1844/45, S. 61 *und f.*, *Wöhler's u. Liebig's Annalen Bd. LIV*, S. 318 u. f.
	4) *Ascidien* *).
1) „Bei allen Classen der Tunicaten besteht ein sehr grosser Theil des Körpers aus einer Substanz, welche in einer concentrirten Kalilösung völlig unlöslich ist. Diese Substanz bildet bei den einfachen und zusammengesetzten Seescheiden die äussere	„Diese in Bezug auf Entwikkelungsgeschichte immer noch zu wenig erforschten Thierformen bieten uns höchst interessante Erscheinungen. Ich untersuchte *Ascidia mammillaris*. Der dicke fleischige Sack, in dem Kiemen und Darmschlauch,

*) *Lamark* (*histoire naturelle des animaux sans vertèbres, Paris. Tom. III* nennt sie bekanntlich als besondere Gruppe „Tunicaten." Savigny theilte die Cuvier'sche „Ascidia" in: *Phallusia, Cynthia, Clavellina, Boltenia* (*s. Mémoire sur les animaux sans vertèbres, II. Paris* 1816).

Lage des Knorpels oder lederartigen Mantels, bei den zusammengesetzten Ascidien die gallertartige Masse, in welcher die Gruppen der Individuen zusammenwohnen, und bei den Salpinen die ganze äussere Hülle, in welcher die Muskeln, Eingeweide, Nerven etc. enthalten sind. Es geht hieraus hervor, dass, wenn eins dieser Thiere mit Kalilauge behandelt wird, es seine äussere Form genau behält, wenn gleich sämmtliche Muskeln, Eingeweide und Nerven sich auflösen, so dass *Salpa*, *Pyrosoma*, *Botryllus*, *Phallusia*, selbst nach fünftägiger Digestion mit dem Alkali, alle ihre Rauhheiten, Runzeln und Ecken zeigen und denselben Anblick gewähren, welchen sie ursprünglich hatten. Es ist allein zu bemerken, dass bei den Cynthien die fragliche Substanz, wenn sie vorher von den zahlreichen kalkigen Ablagerungen befreit worden ist, sich biegsamer und von weisser Farbe zeigt, während dieselbe bei den sämmtlichen übrigen Tunicaten, weil gewisse Theile durch die alkalische Solution ausgezogen werden, eine fast vollständige Durchsichtigkeit annimmt."

2) „Diese in Kali unlösliche Substanz entbehrt vollständig des Stickstoffes. Wir überzeugten uns davon, indem wir die Leber und Eierstock oder Hode stecken, besteht aus einem, dem Parenchym der Cacteen oder mancher Früchte täuschend ähnlichen Conglomerat grosser kernloser Zellen. Auf der Innenseite verbreiten sich zahlreiche verästelte Gefässe, die mit den Kiemen communiciren. Behandelt man diesen ganzen äussern Sack successive mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, so werden Inhalt und Wände dieser Gefässe gelöst und das klare farblose Gewebe jener grossen kugelrunden Zellen bleibt ohne die mindeste Veränderung der feineren Structur zurück. *Es wird durch Salpetersäure, Salz- oder Essigsäure, durch die concentrirteste Kalilösung nicht verändert*, ja, *mehrstündiges Sieden* mit ersteren ist ein treffliches Mittel, es klar und durchsichtig zu erhalten. In concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure dagegen zerfliesst es langsam zu farblosen Flüssigkeiten, deren Natur ich aus Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte. Der Wassergehalt dieser Hüllen ist so bedeutend, dass

3,3175 derselben nur 0,0355 = 1,07 p. C. festen Rückstandes hinterliessen, so dass der Mantel eines ganzen Thieres, von der Grösse einer halben Faust und

getrocknete Substanz in einer Röhre mit Natronkalk (*Phallusia*, *Cynthia*) oder mit Kalihydrat (*Phallusia*, *Cynthia*, *Salpa*, *Clavellina*, *Diazona*, *Botryllus*, *Pyrosoma*) erhitzten. Wir bemerken, wenn Jemand diese Thatsachen wiederholten Versuchen unterzöge, dass, um das Experiment glücklich auszuführen, es nöthig ist, die fragliche Substanz in sehr kleine Stücke zu zerschneiden, ehe man sie mit der Kalilösung behandelt, weil sonst gewisse stickstoffhaltige Theile, welche mit der stickstofffreien Substanz gemengt sind, nicht ausgezogen werden würden und den Beobachter unausbleiblich irre führen müssten.

Zwei Elementaranalysen, von denen die eine mit 0,391 Grm. der äussern Hülle der *Phallusia mammillaris* angestellt wurde, welche, wie oben angegeben ist, ausgezogen, deren Kalkgehalt durch Salzsäure beseitigt und welche sorgfältig getrocknet worden war, die andere mit 0,130 Grammen des Mantels von *Cynthia papillata*, gaben folgende Zahlen:

a) 100 Th. ternärer Substanz, welche in der Hülle der *Phallusia* enthalten ist, gaben:

C = 43,40
H = 5,68
O = 51,32.

b) 100 Th. der ternären 2''' Dicke, getrocknet kaum 0,5 Grammen wiegt.

Die Substanz dieses merkwürdigen, auf die erwähnte Weise chemisch und anatomisch rein dargestellten Gewebes nun ist *stickstofffrei*, wie ich mich in 2 Versuchen mit 0,105 und 0,2065 Grm. durch Glühen mit Natronkalk überzeugte; sie verkohlt, in einer Glasröhre erhitzt, mit vollständiger Beibehaltung der Form und dem eigenthümlichen Geruch verkohlenden Pflanzenzellgewebes, und verglimmt an der Luft, der feinen Zertheilung halber, rasch und vollständig. In Glasröhren mit Wasser auf 200° erhitzt, bleibt sie unverändert; es gaben endlich, auf dem Platinschiff im Sauerstoffstrom verbrannt:

0,2168 Substanz 0,357 CO_2 und 0,125 HO u. hinterliessen auf dem Schiffchen 0,002 Asche (550).

Demnach in 100 Theilen aschenfreien Gewebes:

C = 45,38
H = 6,47,

d. h. die *Zusammensetzung der Pflanzenzellenmembran!*"

Es folgen jetzt Deutungen dieser Thatsache für die allge-

Substanz der Hülle der *Cynthia papillata* enthielten:

C = 43,20
H = 6,16
O = 50,64.

Da die Zahlen genau mit den für die Cellulose gefundenen übereinstimmen, welche gleichfalls unlöslich in Kalilauge ist, so stehen wir nicht an, zu behaupten, dass ein grosser Theil des Körpers der Tunicaten aus einer stickstofffreien, mit der Cellulose identischen Substanz zusammengesetzt ist."

meine und vergleichende Physiologie etc., die nicht unmittelbar hierher gehören.

Ich bewundere die zoologische Kenntniss des Hrn. A. Kölliker, mit der er uns *statt* der versprochenen „*elementaren Structur*," von der diese „*note adressée à l'académie de Paris*" *auch nicht eine Sylbe* enthält, ein Dutzend Tunicatengattungen- und Species-Namen eines zoologischen Compendiums herzählt; ich bewundere die *Genauigkeit*, mit der Herr C. Löwig seine Elementaranalysen anstellt, die, wie es scheint, ohne Anwendung eines Sauerstoffstroms, ja, bei nur 0,130 Substanz gerade so genau mit der Cellulosenformel übereinstimmen, als z. B. die früheren Untersuchungen desselben Herrn C. Löwig über die Spiroylverbindungen mit den vorausberechneten Zahlendaten; während andern Chemikern die Verbrennung von nicht pulverisirbaren Stoffen, wie Pflanzenzellenmembran, mit blossem Kupferoxyde bisher nicht gelungen, während diese stark aufquellenden Zellenmassen in Folge der grossen Capacität für Flüssigkeit *immer*, selbst bei der *allersorgfältigsten Behandlung* mit entsprechenden Lösungsmitteln, beim Verbrennen etwas Asche (Gips) hinterlassen, die Herr C. Löwig ganz unberücksichtigt lässt, während bei 0,130 Substanz jedes Milligrm. mehr oder weniger gefundene Kohlensäure 0,22 p. C. Kohlenstoff, jedes Mgrm. mehr oder weniger erhaltenes HO 0,11 Wasserstoff entspricht etc. etc.

Wie gesagt, ich *bewundere* dieses Alles, aber ich *erstaune* über die *Ungenirtheit* (ein minder höflicher Kritiker würde es

„*Frechheit*“ nennen), mit der diese Herren ihr „wir überzeugten uns“, „wir bemerkten, dass etc. etc.“ anzubringen wissen, mit der sie naiv genug schliessen: „*so stehen wir nicht an, zu behaupten, dass ein grosser Theil des Körpers der Tunicaten aus einer stickstofffreien, mit der Cellulose identischen Substanz zusammengesetzt ist!!!*“

Doch hören wir den Schluss weiter:

3) „Bei keinem der übrigen niedern Thiere, ein einziges ausgenommen, haben wir die geringste Spur einer der Cellulose verwandten Substanz gefunden; selbst die gallertartigen, knorpel-, leder- und holzartigen Theile, welche sich bei den Polypen, Medusen und gewissen Mollusken finden, haben uns nichts Aehnliches gezeigt; diess beweist die schnelle Lösung in Kalilauge (in 5—24 Stunden), welche fast alle erlitten, und die ammoniakalischen Dämpfe, welche sich ohne Ausnahme entwickelten, wenn man sie mit Kalihydrat verbrannte.“

Die Herren A. K. und C. L. entdecken also, dass unter andern die hornigen und knorpelähnlichen Theile der Mollusken stickstoffhaltig sind und von Kali gelöst werden; ich glaube, es wird Niemand an dieser Thatsache gezweifelt haben, der *meine Schrift gelesen* und *S.* 53, *Annalen S.* 311 Folgendes über die *Unio-* und *Anodontaschalen* gelesen: „Diese Kalkschalen sind ein Absonderungsproduct des Mantels. Sie sind aussen von einer hornähnlichen Membran bedeckt, die sich am Schloss zum Ligament verdickt — diese verhält sich, der feinern Structur und chemischen Beschaffenheit nach, wie eine Duplicatur des Mantels. Sie zeigt nämlich als äusserste Schicht ein Epithelium 5—6eckiger, kernhaltiger, mit blaugrünem oder braunem Pigment erfüllter Zellen, unter denen sich eine oder mehrere Lagen bindegewebsähnlicher Fasern befinden. Es ist nicht möglich, sie ganz von feingeschlämmten, daran haftenden Silicaten zu befreien, deren Gegenwart übrigens die Stickstoffbestimmung nicht beeinträchtigt.“

0,213 dieses Mantelduplicats, mit der Pincette abgezogen, bei 120° getrocknet, gaben 0,039 = 17,4 p. C. Asche.

0,369 Substanz gaben 0,739 Platinsalmiak = 15,22 p. C. Stickstoff. Herr A. Kölliker mag u. a. daraus ersehen, dass ich

allenfalls mit dem *Mikroskop* umzugehen weiss, Herr C. Löwig, dass ich nicht nur „mit Kalilauge gekocht,“ sondern auch *Stickstoffbestimmungen* angestellt, deren er S. 54 und 55 noch mehr finden kann. Uebrigens lasse ich dem logischen Scharfsinn jener Naturforscher alle Gerechtigkeit widerfahren, mit dem sie herausgebracht, dass ein Stoff, der 15,22 Proc. Stickstoff enthält, nicht stickstofffrei sei. Endlich werden beide aus meinen demnächst erscheinenden fortgesetzten Untersuchungen Einiges über die chemische Constitution der einzelnen Organe und physiologischen Elemente der früher von mir weniger berücksichtigten *Anneliden*, *Acalephen*, *Echinodermen* und *Polypen* finden und beiläufig lernen können, wie man derlei Untersuchungen *anzustellen*, *nicht* unter *grosssprecherischen Vorwänden* von „*Bestätigung*“, *genauerer Bestimmung* und dergl. zu *usurpiren* und *abzuschreiben* habe.

Dorpat, 10. Juni 1846.

XCI.
Glasgalle.

Girardin (*Journ. de Pharm. Août* 1846) hat mehrere Sorten von Glasgalle untersucht. Bekanntlich besteht dieselbe aus Salzen, namentlich schwefelsauren Alkalien, welche sich beim Glasschmelzen auf der Oberfläche des Glases ausscheiden und abgenommen werden. Sie bildet sich vorzüglich bei Bereitung des Bouteillenglases, zu welchem weniger reine Materialien, namentlich rohe Varecsoden, verwendet werden. Die Glasgalle wird als Flussmittel beim Probiren so wie bei mehreren Metallarbeiten benutzt. Seit einiger Zeit benutzt man sie auf's Neue zum Glasschmelzen, indem man sie in gewisser Menge mit den übrigen Materialien mengt; sie ersetzt darin eine entsprechende Menge schwefelsaures Natron.

1) Glasgalle von Fensterglas (*fiel de verre à vitre*). Sie bestand aus schmuzig-weissen dichten Massen von ebenem dichten Bruche und grosser Härte. Mehrere Monate der feuchten Luft aus-

gesetzt, verwitterte sie oberflächlich, die Stücken rissen in verschiedenen Richtungen und sie wurde auf der entstandenen Bruchfläche weiss und zerreiblich.

Die Zusammensetzung war folgende:

Wasser	1,65
schwefelsaures Natron	83,32
schwefelsaurer Kalk	10,35
Kochsalz	1,43
kohlensaures Natron	Spuren
unlösliche Substanzen	3,25
	100,00.

Die unlöslichen Substanzen bestanden aus Kalk, Thonerde und Eisenoxydsilicaten mit Spuren von Sand.

2) Eine zweite Probe „Glasgalle von weissem Hohlglas,“ *fiel de verre à gobeleterie*, war in dünnen Scheiben von dichter harter Beschaffenheit und gelblich-weisser Farbe. Sie verhielt sich an der feuchten Luft wie die vorige.

Die Analyse gab:

Wasser	0,10
schwefelsaures Natron	90,51
schwefelsauren Kalk	6,00
Kochsalz	0,04
unlösliche Substanzen	3,35
	100,00.

3) Glasgalle von Bouteillenglas. Die Probe bestand aus grossen grau-weissen, sehr dichten Stücken, welche zahlreiche Knoten von Bouteillenglas enthielten. Sie zeigte nach mehreren Monaten schwache Spuren von Verwitterung.

Sie enthielt:

Wasser	1,00
schwefelsaures Natron	55,92
schwefelsauren Kalk	25,11
Kochsalz	0,20
Kalisalze	Spuren
unlösliche Substanzen	17,77
	100,00.

Die unlöslichen Substanzen waren Glas, Sand, Eisenoxyd, Kalk und Thonsilicate mit Spuren von phosphorsaurem Kalk.

XCII.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber.

Diese Verbindung, durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoffwasser erhalten, so lange als ein weisser flockiger Niederschlag gebildet wurde, ist von Dr. Jacobson (Poggend. Ann. 1846. No. 7) analysirt worden. Die Verbindung ist nicht, wie man nach Analogie des von H. Rose untersuchten schwefelbasischen salpetersauren Quecksilberoxyds vermuthen sollte, eine Verbindung von 2 Aeq. Schwefelquecksilber mit 1 At. neutralem schwefelsaurem Quecksilberoxyd, sondern eine Verbindung von 1 At. Schwefelquecksilber mit 1 At. eines basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds $\dot{H}g_2 \dddot{S}$, das bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt werden konnte.

	Gefunden.		Berechnet nach $HgS + \dot{H}g_2 \dddot{S}$.
Schwefel	8,91	8,99	8,56
Quecksilber	79,01	80,87	80,8
Sauerstoff	12,08	10,14	10,64.

XCIII.

Ueber eine neue Säure des Schwefels

ist von Wackenroder eine vorläufige Notiz gegeben worden (Arch. d. Pharm. Sept. 1846). Sie bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure. Der Verf.

schlägt dafür den Namen *Pentathionsäure* vor. Die Formel derselben scheint $S_5 O_5$ zu sein.

XCIV.

Darstellung von Harnsäure und Hippursäure.

Harnsäure und Hippursäure stellt man nach einem von Hrn. Dr. A. Bensch (Ann. der Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 266 vorgeschlagenen Verfahren auf folgende Weise dar.

Um Harnsäure darzustellen, kocht man Guano mit Potasche und gelöschtem Kalk mehrere Stunden lang aus und giesst durch einen Spitzbeutel. Die durchgelaufene Lauge kocht man so weit ein, bis sie zu einem Brei gesteht, den man auf ein Leinentuch bringt und auspresst. Diese ausgepresste Masse wird in Wasser vertheilt, mit roher Salzsäure zersetzt, und die rohe, noch gefärbte Harnsäure mit Wasser gewaschen. Man wiederholt dieses Verfahren, kocht die gepresste Harnsäure aber unter stetem Umrühren mit dem doppelten Volumen Wasser und verfährt auf diese Weise 3—4mal. Das völlig reine harnsaure Kali löst man zuletzt in etwas Kali enthaltendem Wasser und schüttet diese Lösung in Salzsäure, um die Harnsäure rein zu erhalten. Man erhält auf diese Weise aus 100 Pfd. Guano $2\frac{1}{4}$ Pfd. reine Harnsäure.

Um Hippursäure darzustellen, dampt man frischen Pferdeharn, am besten Morgenharn, bis auf $\frac{1}{8}$ seines Volumens ein und fällt kalt mit Salzsäure. Die Hippursäure wird auf einem Tuche gesammelt, stark gepresst, mit ihrem 10fachen Volumen Wasser und einem Ueberschuss von Kalkmilch versetzt. Man giesst durch ein Seihetuch, presst aus und setzt so lange Alaunlösung hinzu, bis die alkalische Reaction verschwunden ist; dann lässt man auf 120° C. erkalten und fügt so lange doppelt-kohlensaures Natron hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, seiht diesen ab und zersetzt die klare Flüssigkeit mit Salzsäure. Die gefällte Hippursäure löst man in kochendem Wasser, setzt auf jedes Pfd. feuchte Säure 2 Loth Blutkohle, filtrirt die kochende Lösung durch Papier, und man erhält sie hieraus farblos krystallisirt.

XCV.

Oel von Thlaspi arvense.

Hr. Fr. Pless hat (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 37) die merkwürdigen Resultate seiner Untersuchungen des Oeles aus *Thlaspi arvense* mitgetheilt. Wird das Kraut oder der Same der Pflanze gestossen und mit Wasser destillirt, so erhält man ein Oel von brennend lauchartigem Geschmack, welches zugleich an Knoblauch- und Senföl erinnert. Sättigt man dasselbe mit Ammoniak und destillirt man, so giebt der Rückstand beim Eindampfen schöne Krystalle von *Thiosinnamin.*

Bindet man im Destillate das überschüssige Ammoniak an Schwefelsäure, so tritt der Geruch des reinen Schwefelallyls ein, und es kann durch nochmalige Destillation rein erhalten werden. Die alkoholische Lösung gab, mit Platinchlorid versetzt, einen orangefarbenen Niederschlag, und dessen Analyse gab folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	17,95	17,81
H_{20}	2,47	2,58
Pt_4	48,64	48,50
Cl_3	13,09	
S_9	17,85.	

Dieses ist Wertheim's Platindoppelsalz.

In der Wurzel von *Alliaria officinalis* fand sich, wie schon Wertheim vermuthete, ebenfalls dieses Gemenge von Senföl und Knoblauchöl. Eine grössere Menge aber erhält man aus dem Samen.

Das Oel von *Lepidium ruderale L.*, *Lep. sativum L.* und *Lep. campestre Br.* fand der Verf. ebenfalls schwefelhaltig.

Das Oel von *Raphanus sativus L.*, sowohl des Samens als der Wurzel, das Oel aus *Brassica Napus L.*, *Cochlearia Draha* und *Cheiranthus annuus L.* ist gleichfalls schwefelhaltig.

XCVI.

Monardaöl.

Hr. A. F. Arppe hat auf Wöhler's Veranlassung (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 41) das Monardaöl (*Monarda punctata*, *Horse mint*) untersucht.

Das Elaeopten dieses Oels ist gelbroth, hat den Geruch des Thymians und geht bei der Destillation hellgelb über. Es siedet bei 224° und wird dabei dunkel. Dieser Siedepunct liegt dem seines Stearoptens sehr nahe und es kann somit nicht wohl als völlig rein von demselben betrachtet werden. Eine Verbrennung gab:

C 86,41; H 9,85; O 3,74.

Es verharzt an der Luft und bei Berührung mit sauerstoffreichen Körpern.

Das *Stearopten* ist farblos und gross krystallinisch, hat den Geruch nach Thymian sehr auffallend und kann durch Destillation mit Wasser vollkommen rein erhalten werden. Beim Sieden mit Wasser schmelzen die Krystalle, die flüssige Masse erstarrt dann erst nach sehr langer Zeit, aber schnell, wenn sie mit einem harten Körper berührt wird, und ist dann undurchsichtig, kann aber durch Schmelzen wieder durchsichtig krystallinisch erhalten werden.

Das Stearopten schmilzt bei 48° und erstarrt dann bei 38°. Bis auf 70° erhitzt, erstarrt es bei 34°. Auf 105° erhitzt, erstarrt es bei 33°. Bis auf 140° erhitzt, bei 31⅓°. Das Thermometer steigt dabei auf 35°. Der Siedepunct liegt bei 220°.

Es ist in Aether und Weingeist leicht löslich.

Die Analyse gab die relat. Zusammensetzung:

$$C_{10}\ H_7\ O.$$

Literatur.

Berichte über die Verhandlungen der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. I. Leipzig, Weidmann'sche Buchhandlung. 1846.

De Microcrystallometria ejusque in chemia physiologica et pathologica momento. Scripsit Dr. Carolus Schmidt Curonus. Dorpati Livonorum, typis Laakmanni. 1846.

J. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie. A. d. Franz. von Dr. L. A. Buchner jun. 34. Lieferung. Nürnberg, 1846, b. J. L. Schrag.

Die sacharometrische und die optische Bierprobe, von Prof. Balling. (Als Berichtigung der Schrift: „Die sacharometrische Bierprobe, beleuchtet von Prof. Steinheil.") Mit einer lithographirten Tafel. (Aus der Encyclopädischen Zeitschrift des Gewerbewesens besonders abgedruckt.)

Der dynamische Antagonismus, von Dr. Elard Romershausen. Erstes Heft. Der Antagonismus der Elektricität und des Magnetismus. Halle, bei C. Heynemann. 1846.

Kritik der bisher angewandten Methoden für die quantitative chemische Analyse des Schiesspulvers und Angabe einer genaueren Methode zur quantitativen Ermittelung des Schwefelgehaltes in demselben. Von Dr. G. Werther. (Besonderer Abdruck aus dem Archiv für die Officiere des K. Preuss. Artillerie- und Ingenieur-Corps.) Berlin 1846.

Die Schule der Chemie. Erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc. Von Dr. J. A. Stöckhardt, Prof. a. d. K. Gewerbschule zu Chemnitz und K. S. Apothekenrevisor. Zweite Abtheilung. Organische Chemie. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. 1846.

XCVII.

Ueber die in der Roccella tinctoria enthaltenen Substanzen.

Von

E. Schunck.

(*Mem. and Proceed. of the chem. Soc.*)

Die *Roccella tinctoria* erhält Interesse dadurch, dass sie die Flechtenart ist, von der die schönste Sorte Orseille gewonnen wird. Sie ist durch Heeren und Kane untersucht worden. Der Erstere entdeckte darin eine eigenthümliche Substanz, die er Erythrin nannte, und eine fette Säure, die Roccellsäure. Der Letztere zog aus der Pflanze das Erythrilin, welches ähnliche Eigenschaften wie Heeren's Erythrin besass, und einen andern Stoff, den er seinerseits Erythrin nannte, der jedoch alle Eigenschaften von Heeren's Pseuderythrin besass, welches er für ein Product der Einwirkung des kochenden Alkohols auf dessen Erythrin hielt. Meine Resultate stimmen mit denen beider Chemiker nicht ganz überein.

Die Flechte, welche ich zur Untersuchung benutzte, stammte aus Angola und Madagascar und war von einem ausgezeichneten Botaniker, dem ich sie vorlegte, bestimmt als *Roccella tinctoria var. fuciformis*. Um die verschiedenen Stoffe abzuscheiden, unterwarf ich sie folgender Behandlung:

Die Pflanze wurde in Stücken geschnitten und in einem geräumigen Gefäss mit kochendem Wasser behandelt. Nachdem es einige Zeit damit gekocht hatte, wurde die gelbe Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht. Beim Erkalten schied sich eine weisse Substanz in Flocken und kleinen Krystallen ab. Sie wurde durch Filtration getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen hatte sie eine graue Farbe angenommen. Zur Reinigung braucht sie nur in kochendem Alkohol gelöst zu werden, welcher einen unbedeutenden schwarzen oder braunen Rückstand hinterliess. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung als

eine weisse krystallinische Masse aus. Die Verbindung gleicht Heeren's Erythrin und Kane's Erythrilin. Ich nenne sie *Erythrin-Säure.*

Die Flüssigkeit, aus der dieselbe abgeschieden war, besass eine hellbraune Farbe, beim Eindampfen wurde sie dunkelbraun und schlammig und hinterliess zuletzt einen klebrigen braunen, bittersüss schmeckenden Rückstand. Nach einiger Zeit wurde dieser fest und krystallinisch. Er wurde mit kaltem Wasser behandelt, welches eine hellbraune, bittere, krystallinische Masse zurückliess. Diese Verbindung ist ein Product der Einwirkung des kochenden Wassers auf die Erythrinsäure. Ich nenne sie Pikroerythrinsäure. Um sie zu reinigen, wäscht man sie mit wenigem kalten Wasser und löst sie auf in etwas kochendem Wasser, welches etwas Thierkohle enthält. Filtrirt man die Flüssigkeit und dampft sie ein, so bleibt eine gelbliche Masse zurück, die bald krystallinisch und weiss wird. Mit kaltem Wasser ausgezogen, bleibt das Pikroerythrin weiss und rein zurück.

Zu dem braunen, kalten, wässrigen Auszuge der dunkelbraunen Masse wurde eine Lösung von Bleizucker zugesetzt, die einen reichlichen graubraunen Niederschlag hervorbrachte. Nachdem dieser abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde er durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zerlegt. Eine hellgelbe Flüssigkeit wurde erhalten, welche durch Eindampfen nach und nach braun wurde und eine dunkelbraune Substanz absetzte, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien. Eine braune, klebrige Masse blieb endlich zurück, welche sauer reagirte und einen stark sauren, zugleich bittern Geschmack besass. Sie zeigte, selbst nach langer Ruhe, keine Spur von Krystallisation; sie war löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wurde durch Lösungen von Leim, Kalk und Baryt niedergeschlagen, eben so durch essigsaures Kupferoxyd; durch Schwefelsäure und Kochsalz wurde die Lösung trübe und nach und nach gefällt. Die Verbindung ist daher wahrscheinlich eine Art Gerbsäure.

Durch die vom Bleiniederschlage abgeschiedene Flüssigkeit wurde ein Schwefelwasserstoffstrom geleitet, bis alles Blei ausgefällt war. Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Zusatz von Alkohol einen flockigen Niederschlag, jedoch keinen mit Baryt- oder Kalkwasser oder mit Schwefelsäure. Beim Abdampfen hinter-

liess sie einen klaren braunen Sirup, der sich bald in eine krystallinische Masse von bittersüssem Geschmack umwandelte. Diese enthielt ausser dem Pikroerythrin, dem sie ihren bittersüssen Geschmack verdankte, eine gewisse Menge Orcin, welches auf folgende Weise entdeckt wurde:

Ein Theil wurde in kochendem Wasser aufgelöst und während des Siedens Magnesia hinzugesetzt; nach der Filtration wurde die Flüssigkeit zur Trockniss verdampft; es blieb eine braune Masse zurück, welche durch Stehen nicht krystallinisch wurde. Das Pikroerythrin hatte sich mit der Magnesia verbunden, und beim Behandeln der Masse mit kaltem Aether wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten, welche beim Verdampfen Krystalle von Orcin gab, durch seine bekannten Eigenschaften leicht zu erkennen. Die dunkelbraune, klebrige Mutterlauge von der Erythrinsäure hinterliess beim Verbrennen eine beträchtliche Menge von Asche, welche aus schwefelsaurem Natron, Kochsalz, Eisenoxyd und Magnesia, mit einer Spur von Kalk, bestand.

Nachdem die Flechte mit kochendem Wasser erschöpft war, hatte sie ihre graue Farbe verloren und war grün geworden; sie wurde getrocknet und mit kochendem Alkohol behandelt. Dieser nahm dabei eine smaragdgrüne Farbe an und wurde noch heiss durch ein Tuch gegossen. Beim Erkalten setzte er grüne Flocken ab, welche durch Filtration abgeschieden wurden. Die grüne Farbe derselben konnte nicht durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt werden. Beim Trocknen wurde die Masse dunkler und zusammenhängend, gepulvert wieder hellgrün. Diese Substanz ist eine Art Fett; sie kann nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden. Auf einem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer braunen Flüssigkeit, stösst dabei einen starken Fettgeruch aus und verbrennt, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt sie und giebt ein öliges, braunes Sublimat, welches bald fest wird, ohne zu krystallisiren.

Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung bleibt die Verbindung als amorphe, grüne Masse zurück. Durch Wasser wird sie aus der alkoholischen Lösung gefällt, ebenso durch eine alkoholische Bleizuckerlösung. Sie ist unlöslich in kochender Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf.

Kochende Salpetersäure, selbst verdünnte, zerstört die grüne Farbe und färbt sie gelb. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, wird sie aufgelöst und zersetzt, unter Entwickelung von salpetriger Säure. Nach und nach sammeln sich auf der Flüssigkeit gelbe ölige Tropfen, welche beim Erkalten erstarren. Sie ist sehr wenig löslich in kochenden kaustischen Akalien und unlöslich in Ammoniak.

Die dunkelgrüne Flüssigkeit, von welcher diese grünen Flocken abgeschieden waren, wurde zur Trockniss verdampft, wobei eine dunkelgrüne, klebrige Masse zurückblieb, untermischt mit gelben, krystallinischen Körnern. Dieser Rückstand wurde mit kochendem Wasser behandelt, welches das darin enthaltene Pikroerythrin entfernte; sodann mit kaltem Alkohol, der eine Menge von dem oben beschriebenen grünlich-weissen Fett hinterliess und eine dunkelgrüne Farbe dabei annahm. Die alkoholische Flüssigkeit besass eine saure Reaction, sie enthielt Roccellsäure und ein dunkelgrünes, leicht schmelzbares Fett. Um die Roccellsäure abzuscheiden, wurde eine alkoholische Bleizuckerlösung hinzugesetzt. Diese brachte einen grünlich-weissen flockigen Niederschlag hervor, der abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Dieser Niederschlag war roccellsaures Bleioxyd und wurde durch verdünnte Salpetersäure zerlegt, welche die Roccellsäure grün gefärbt abschied. Diese wurde mit Wasser ausgewaschen, um das Bleinitrat zu entfernen, und in heissem Alkohol, welcher mit Thierkohle vermischt war, aufgelöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzte sich beim Erkalten die Roccellsäure in weissen krystallinischen Nadeln ab.

Als man zu der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher die Roccellsäure durch Bleizucker niedergeschlagen war, Wasser hinzufügte, wurde sie milchig, und beim Kochen sammelten sich dunkelgrüne Oeltropfen auf dem Boden. Diese Substanz ist eine Fettart, leicht schmelzbar bei 100°. Ihre grüne Farbe verdankt sie zweifelsohne dem anhängenden Chlorophyll, welches jedoch nicht davon geschieden werden kann.

Der siedenden Salzsäure oder verdünnten Schwefelsäure theilt sie keine Farbe mit. Kochende Salpetersäure verwandelt die grüne Farbe in Gelb; kochender Alkohol löst sie dann gleich-

falls gelb auf. Sie ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren daraus gefällt.

Die Flechte wurde nach der Erschöpfung mit Wasser und Alkohol mit verdünntem kaustischem Kali in der Siedehitze behandelt. Man erhielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, zu welcher, nach dem Filtriren, Salzsäure hinzugesetzt wurde. Diese brachte einen dunkelbraunen flockigen Niederschlag hervor, der, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, als ein hellbraunes Pulver erschien. Beim Erhitzen verbrennt es, ohne Asche zu hinterlassen. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, entwickelt es eine geringe Menge von Ammoniak. In Alkalien ist es löslich, unlöslich, in Alkohol.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher diese Verbindung niedergeschlagen war, schied beim Eindampfen eine dunkelbraune Substanz ab, eben so wie eine Gerbstoff- oder Extractivstofflösung.

Es ist zweifelhaft, ob diese braune Substanz, welche die Salzsäure fällte, in der Pflanze schon fertig gebildet enthalten ist, oder ob sie durch die gleichzeitige Einwirkung der Luft und der Alkalien auf eine andere Verbindung in der Flechte sich erzeugt.

Die *Roccella tinctoria* verbrennt leicht zu einer grau-weissen Asche; sie besteht aus schwefelsaurem Natron, Kochsalz, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

Erythrinsäure.

Diese ist die wichtigste Verbindung in der Pflanze, da sie die Farben erzeugt, welche aus der Flechte bereitet werden.

Es ist nicht möglich, viel aus der Pflanze zu erhalten, da sie durch Kochen mit Wasser oder Alkohol schnell verändert wird. Durch die oben angegebene Methode erhielt ich einmal aus einem Pfund nur 60 Gran davon. Wird die Säure ohne Anwendung von Alkalien dargestellt, so ist sie ganz weiss und geschmacklos. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. 1 Th. löst sich in 240 Th. kochendem Wasser, wovon ein grosser Theil sich in Flocken oder als krystallinisches Pulver ausscheidet. Ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet sie von Heeren's Erythrin, die in Wasser von Kane's Erythrilin.

Die Lösungen röthen Lakmuspapier. Aus einer siedenden concentrirten alkalischen Lösung setzen sich beim Erkalten stern-

förmige Gruppen der Säure ab; Wasser fällt sie daraus als eine Gallerte.

Wird die alkoholische Lösung jedoch einige Zeit gekocht, so verwandelt sie sich in Erythrinäther, ähnlich wie die Lecanorinsäure; wurde Wasser hinzugefügt, so bildet sich kein Niederschlag, aber nach und nach krystallisirt der Aether in Nadeln aus der Lösung. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird die Erythrinsäure in Pikroerythrin umgewandelt.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt ohne Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt, giebt sie ein öliges Sublimat, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Es besteht aus Orcin.

Die Säure ist leicht löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien, in Kalk- und Barytwasser; durch Säuren wird sie gallertartig ausgefällt, wenn die Lösungen nicht vorher gekocht sind, oder lange gestanden haben. Wird die Lösung in Barytwasser gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, und Säuren fällen nicht mehr Erythrinsäure. Wird der Barytüberschuss durch einen Strom von Kohlensäure entfernt und die filtrirte Lösung abgedampft, so erhält man prismatische Krystalle, die leicht als Orcin zu erkennen sind, durch ihren stark süssen Geschmack, ihre vollständige Flüchtigkeit, die Fällung mit Bleiessig, die Reduction des Goldchlorids, die rothe Färbung mit Ammoniak und die rothen Flocken, welche beim Kochen mit Salpetersäure entstehen.

Die Erythrinsäure verwandelt sich also wie das Lecanorin durch Alkalien in Orcin und Kohlensäure.

Eine Auflösung von Erythrinsäure in Ammoniak wird, der Luft ausgesetzt, bald dunkel- oder purpurroth. Sie ist, wie ich glaube, die einzige färbende Substanz aus der Pflanze. Eine alkoholische Lösung der Erythrinsäure wird nicht durch Silbernitrat gefällt, wohl aber eine ammoniakalische, als weisser Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird, während ein Silberspiegel sich auf dem Glase absetzt. Goldchlorür wird nicht einmal beim Kochen verändert. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine tief purpurrothe Farbe; bei Zusatz von Ammoniak wird diese gelb, ohne dass das Eisenoxyd gefällt wird, wenn die Flüssigkeit nicht gekocht wird. Durch eine alkoholische Bleizuckerlösung wird die Säure nicht gefällt, wohl aber sehr

reichlich durch eine alkoholische basisch-essigsaure Bleioxydlösung.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab folgende Resultate:

1) 0,5400 Grm., bei 100° C. getrocknet, gaben 1,1640 Grm. Ċ und 0,2530 Aq.

2) 0,3640 Grm. gaben 0,7835 Grm. Ċ und 0,1820 Grm. Aq.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	1.	2.
34 C	= 2550,0	59,47	58,78	58,70
19 H	= 237,5	5,53	5,20	5,55
15 O	= 1500,0	35,00	36,02	35,75
	4287,5	100,00	100,00	100,00.

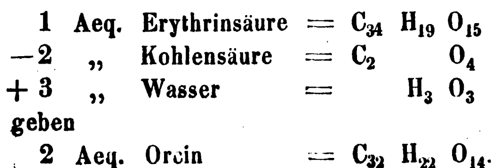
Die Bleioxydverbindung wurde dargestellt durch Fällung einer alkoholischen Erythrinsäurelösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, Filtration, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vacuum.

1) 0,6340 Grm. gaben 0,6435 Grm. Ċ und 0,1215 Aq.
0,3465 „ „ 0,0075 Blei und 0,1970 Bleioxyd.

2) 0,3195 Grm. gaben 0,3160 Grm. Ċ und 0,0630 Aq.
0,4345 „ „ 0,0945 Blei und 0,2520 Bleioxyd.

		Berechnet.	1.	2.
34 C	= 2550,0	27,08	27,68	26,97
15 H	= 187,5	1,99	2,12	2,19
11 O	= 1100,0	11,69	11,04	11,72
4 PbO	= 5578,0	59,24	59,16	59,12
	9415,5	100,00	100,00	100,00.

Die Zersetzung der Erythrinsäure durch die Alkalien geschieht also auf folgende Weise:



1	Aeq.	Erythrinsäure	=	$C_{34}\ H_{19}\ O_{15}$
—2	„	Kohlensäure	=	$C_2\ O_4$
+ 3	„	Wasser	=	$H_3\ O_3$
geben				
2	Aeq.	Orcin	=	$C_{32}\ H_{22}\ O_{14}$.

Erythrinäther.

Dieser Körper hat alle Eigenschaften von Heeren's Pseuderythrin und Kane's Erythrin, und da ich seine Zusammensetzung ganz ähnlich fand, wie Liebig die von Heeren's Pseuderythrin und Kane für sein Erythrin, so können diese kaum als verschiedene Stoffe betrachtet werden. Der Aether wird leicht erhalten durch Kochen der Erythrinsäure mit Alkohol. In der That bildet er sich so schnell und leicht auf diese Weise, dass es fast unmöglich ist, Erythrinsäure aus der Pflanze durch Kochen mit Alkohol zu erhalten, da auf diesem Wege fast nur Erythrinäther gewonnen wird.

In den äussern Eigenschaften und selbst in der procentischen Zusammensetzung stimmt der Erythrinäther nahe mit dem Lecanorinäther überein.

Anfangs ist der Erythrinäther geschmacklos, aber nach einiger Zeit bringt er eine brennende Empfindung auf der Zunge hervor. Er ist löslich in kochendem Wasser. Ist mehr Substanz in dem Wasser vertheilt, als dieses lösen kann, so schmilzt der Ueberschuss und bildet ölige Tropfen, welche zu Boden sinken. Beim Abkühlen wird die Flüssigkeit milchig, und ein grosser Theil des Aethers krystallisirt in Nadeln und Blättchen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Ueberlässt man die alkoholische Lösung der Selbstverdunstung, so erhält man ihn in prismatischen Krystallen. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt der Aether, verflüchtigt sich fast vollständig, indem sich die Dämpfe zu einer Flüssigkeit condensiren, die bald krystallisirt. Er ist löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Die Lösung wird durch Säuren unverändert gefällt, wenn sie nicht vorher eine Zeit lang gekocht ist.

Sie reducirt Silbernitrat, durch Zusatz von Ammoniak und Sieden, das Goldchlorid ohne Zusatz eines Alkali. Sie giebt einen Niederschlag durch basisches, nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd.

Wurde der Aether mit kaustischer Kalilösung destillirt, so konnte aus der übergegangenen Flüssigkeit durch trockenes kohlensaures Kali eine dünne Schicht von Alkohol erhalten werden, zu erkennen durch Geschmack und blaue Farbe der Flamme. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde durch Schwefelsäure neutralisirt

und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und gab Orcinkrystalle. Die Zersetzung durch die Alkalien ist daher dieselbe, wie die des Lecanorinäthers. Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,5380 Grm. gaben 1,1965 C̈ und 0,2970 Aq.
2) 0,4085 „ „ 0,9095 C̈ und 0,2260 Aq.

	Berechnet.	1.	2.
38 C=2850,0	61,45	60,65	60,72
23 H= 287,5	6,19	6,13	6,14
15 O=1500,0	32,36	33,22	33,14
4637,5	100,00	100,00	100,00.

Die rationelle Formel ist: $C_{14} H_{18} O_{14} + C_4 H_5 O$. Es ist also Erythrinsäure, in welcher 1 Aeq. Wasser durch ein Aeq. Aethyloxyd vertreten ist.

Pikroerythrin.

Diese Substanz entsteht aus der Erythrinsäure. Ihr muss der stark bittere Geschmack zugeschrieben werden, welchen der wässrige oder alkoholische Auszug aus der Flechte besitzt. In seinen Eigenschaften stimmt es weder mit dem Erythrinbitter von Heeren, noch mit dem Amarythrin von Kane überein. Es nähert sich am meisten dem Telerythrin des Letzteren, nach der Beschreibung, die dieser von der Substanz gegeben hat. Es ist ein Product der Einwirkung des Wassers auf Erythrinsäure. Wenn diese mit kochendem Wasser eine kurze Zeit lang behandelt wird, so löst sie sich auf, wird bitter und setzt nach dem Erkalten keine Erythrinsäure mehr ab. Beim Verdampfen bleibt eine braune, klebrige Masse von bittersüssem Geschmack zurück. Diese wird nach einiger Zeit krystallinisch. Kaltes Wasser lässt daraus das Pikroerythrin weiss und rein zurück.

Ich habe oben angegeben, wie es als Nebenproduct bei der Darstellung der Erythrinsäure gewonnen wird. Behandelt man die Pflanze mit kochendem Wasser, so erhält man viel mehr davon als von der Erythrinsäure. Zieht man die Flechte mit kochendem Alkohol aus, so ist eine ansehnliche Menge davon in dem Extract. Das Pikroerythrin hat folgende Eigenschaften: Es hat einen starken, nicht unangenehm bittern Geschmack, ist löslich

in Alkohol, Wasser und Aether. Diese Löslichkeit unterscheidet es von Kane's Amarythrin und Telerythrin, die in Aether unlöslich sind. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Aus dieser heissen Lösung setzt es sich nicht beim Erkalten ab. Beim Abdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung bleibt es als weisse krystallinische Masse zurück, niemals als ausgebildete Krystalle. Diese Lösungen röthen Lakmuspapier schwach. Es verändert sich nicht weiter, wenn es mit kochendem Wasser behandelt wird, noch bildet es einen Aether, wenn es mit Alkohol gekocht wird; es darf daher kaum oder gar nicht als Säure betrachtet werden. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, zersetzt sich und verbrennt mit heller Flamme, ohne Asche zurückzulassen. In einer Glasröhre erhitzt, giebt es ein Sublimat von Orcin. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zerlegt, unter Entwickelung von salpetriger Säure.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. In der Kälte löst es sich in kaustischen Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Diese Lösung setzt beim Kochen kohlensauren Baryt ab, die Lösung enthält nur Orcin. Die alkalischen Lösungen werden, der Luft ausgesetzt, bald roth.

Bleizuckerlösung schlägt die wässrige Lösung nicht nieder, wohl aber Bleiessig. Mit Eisenchlorid giebt es eine tief purpurrothe Färbung, die durch Ammoniak zerstört wird, da das Eisenoxyd sich dabei vollständig ausscheidet. Silbernitrat wird durch Kochen damit nicht verändert, bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher durch Kochen reducirt wird; das Glas bedeckt sich mit einem Silberspiegel. Goldchlorid wird allmählig durch Kochen damit zersetzt, indem sich das Gold in metallischen Schuppen absetzt. Bei Zusatz von kaustischem Kali geschieht die Reduction augenblicklich, indem das Gold als schwarzes Pulver sich absetzt. Es giebt mit Leim keinen Niederschlag.

1) 0,5090 Grm. gaben 0,9830 $\dot{C}$ und 0,2850 Aq.
2) 0,4690 „ „ 0,8970 $\dot{C}$ und 0,2510 Aq.

	Berechuet.	1.	2.
34 C = 2550	52,57	52,86	52,16
24 H = 300	6,18	6,22	5,94
20 O = 2000	41,25	40,92	41,90
4850	100,00	100,00	100,00.

Die Verbindung mit dem Bleioxyd wird dargestellt durch Fällung mit dem basischen essigsauren Bleioxyd; sie gab folgende Resultate bei der Analyse:

0,2575 Grm. gaben 0,1465 C̈ und 0,0430 Aq.

0,3185 „ „ 0,0220 Blei und 0,1960 Bleioxyd.

34 C	= 2550	15,93	15,51
24 H	= 300	1,87	1,85
20 O	= 2000	12,51	13,70
8 PbO	= 11156	69,69	68,94
	16006	100,00	100,00.

Die Erythrinsäure nimmt also bei der Umwandlung in Pikroerythrin 5 Aeq. Wasser auf.

Roccellsäure.

Diese Säure wurde von Heeren entdeckt. Wenn die Flechte mit Ammoniak in der Kälte ausgezogen wird, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche Erythrinsäure und Roccellsäure, in Ammoniak gelöst, enthält. Durch Zusatz von Chlorcalcium zur Flüssigkeit wird roccellsaure Kalkerde abgeschieden. Durch Zusatz von Salzsäure werden aus der ammoniakalischen Flüssigkeit beide Säuren gefällt; durch Behandlung des Niederschlags mit kochendem Wasser wird die Erythrinsäure gelöst, die Roccellsäure zurückgelassen. Bei dieser Methode wird die Säure nicht so rein erhalten als durch Ausziehen mit Alkohol, da das Ammoniak zu gleicher Zeit eine braune Substanz aus der Pflanze zieht, welche schwer von der Säure zu trennen ist. Ich ziehe daher die Methode vor, welche ich oben angegeben habe.

Die Roccellsäure ist eine Art von fetter Säure. Zu der Beschreibung, welche Heeren von derselben giebt, habe ich nur wenig hinzuzufügen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erkalten einer concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen Nadeln, welche nach dem Trocknen

eine glänzende, weisse, krystallinische Masse bilden. Bei der Selbstverdunstung der alkoholischen Lösung erhält man sie in breiteren und ausgebildetern Krystallen. Die Lösungen röthen Lakmuspapier stark. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wird sie weiter erhitzt, so zersetzt sie sich, stösst einen brenzlichen Fettgeruch aus und verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt sie, giebt ein öliges Sublimat und hinterlässt wenig oder keinen Rückstand; das Sublimat wird bald in eine krystallinische Masse verwandelt; noch einmal sublimirt, bleibt es flüssig. Die Roccellsäure ist unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Wird sie mit kaustischem Kali übergossen, so schwillt sie zu einer gelatinösen Masse auf, die unlöslich in kaustischer Lauge ist, aber löslich in Wasser. Beim Kochen schäumt die Lösung wie Seife; starke Säuren schlagen die Roccellsäure flockig wieder nieder. Beim Verdampfen hinterlässt die Lösung eine krystallinische, seifenartige Masse. Ammoniak verhält sich ganz ähnlich. Sie ist löslich in kohlensauren Alkalien, indem Kohlensäure beim Kochen ausgetrieben wird. Sie ist unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum flockige Niederschläge, aus dem Kalk- und Baryt-Roccellat bestehend. Eine Lösung der Säure in Alkohol wird durch eine alkoholische Bleizuckerlösung gefällt, nicht durch Silbernitrat. Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit diesem einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der durch Kochen der Flüssigkeit braun wird, sich aber nicht ganz reducirt. Goldchlorid wird durch die alkoholische Lösung der Säure beim Kochen nicht reducirt.

Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,4210 Grm. gaben 1,0200 $\dot{C}$ und 0,4025 Aq.
2) 0,2815 „ „ 0,6795 $\dot{C}$ und 0,2720 Aq.

		Berechnet.	1.	2.
24 C	= 1800,0	66,97	66,07	65,83
23 H	= 287,5	10,69	10,62	10,73
6 O	= 600,0	22,34	23,31	23,44
	2687,5	100,00	100,00	100,00.

Das Bleioxydsalz wurde dargestellt durch Auflösen der Säure in wenig Ammoniak und Fällen mit Bleiacetat.

1) 0,4475 gaben 0,5530 C̈ und 0,2070 Aq.
0,3405 „ 0,0705 Blei und 0,990 Bleioxyd.

2) 0,4360 gaben 0,5490 C̈ und 0,2025 Aq.
0,2860 „ 0,0730 Blei und 0,0675 Bleioxyd.

		Berechnet.	1.	2.
24 C	= 1800	33,55	33,70	34,34
22 H	= 275	5,12	5,13	5,16
5 O	= 500	9,34	9,81	9,42
2 PbO	= 2789	51,99	51,36	51,08
	5364	100,00	100,00	100,00.

XCVIII.

Untersuchung über den Caffee.

Von

Payen.

(*Comptes rendus XXII*, 724. *XXIII*, 8. 244.)

Payssé, Chenevix, Cadet de Vaux und Cadet de Gassicourt haben die Zusammensetzung des Caffees untersucht, ohne einen der unmittelbaren Bestandtheile desselben zu isoliren; Runge entdeckte und Robiquet studirte das Caffeïn, eine stickstoffhaltige Substanz, welche in der Hitze in weissen, glänzenden Nadeln sublimirt. Das Caffeïn und das Theïn, später als jenes entdeckt *), sind identisch; nach den Analysen von Pfaff und Liebig enthält es 28,8 p. C. N **). Robiquet gab im Caffee noch zwei fette Substanzen an, deren eine, von bitterm Geschmack, ihm den Harzen anzugehören schien, und einen zuckrigen Stoff von balsamischem Geruch.

*) Und Guaranin. M.

**) Vergl. d. Journ. Bd. XXXVII, S. 148.

Ein geschickter deutscher Chemiker, Rochleder, untersuchte 1844 die fetten Säuren des Caffees, aus dem er durch Verseifung Palmitin- und Oleïnsäure zog*); er zeigte, dass der Caffee kein Harz enthalte, und wies die Gegenwart einer stickstoffhaltigen Substanz darin nach, des Legumins; das zurückbleibende Gewebe schien ihm gänzlich aus der holzigen Substanz zu bestehen, welche ich beschrieben habe.

Trotz der Bemühungen der Gelehrten, welche ich erwähnt habe, sind unsere Kenntnisse über dieses wichtige Product noch nicht erschöpft; sie waren selbst noch zu ungenügend gelöst, um auf die ökonomischen Fragen antworten zu können, über die Elementarzusammensetzung der Caffeeinfusion, ihre nährenden Eigenschaften, sowohl im isolirten Gebrauch als in der Mischung mit Zucker und Milch.

Auf die Autorität von Liebig's**) wissenschaftlichem Namen hin hätte man glauben können, dass diese Infusion aller nährenden Eigenschaften beraubt sei; denn, sagte er, es kann in derselben von einer stickstoffhaltigen Substanz, dem Caffeïn, nur eine äusserst geringe Menge enthalten sein, und diese ist in ihrer Zusammensetzung dem Taurin und Alloxan ähnlich.

Wenn ich nicht irre, so blieb noch übrig, in dem Caffee die lösliche Verbindung zu entdecken, so wichtig durch ihre Menge, ihre Eigenschaften und die Schwierigkeiten, sie auszuziehen; auf ihre Gegenwart wurde ich geführt durch die vielen Irrthümer, welche ihre leichte Veränderlichkeit in meinen Analysen erzeugte. Ihre Hauptänderung zeigte sich durch eine starke grüne Färbung, deren Bedingung und Ursachen ich untersuchte und welche mir endlich einen sichern Weg angab, um die Substanz aufzufinden, welche sie veranlasste. Man wird diess leicht einsehen, wenn man beobachtet, wie diese krystallinische, im natürlichen Zustande weisse, im Perispermum des Caffees enthaltene Substanz eine tief grüne Farbe dem 5000fachen seines Gewichts einer alkoholischen oder wässrigen Flüssigkeit ertheilt.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 224.

**) Liebig's Org. Chem. in A. auf Phys. u. Path. S. 182 ff.

Ein einfacher Versuch wird erlauben, darüber zu urtheilen. In eine schwache, fast farblose Auflösung des natürlichen Caffees mische man einige Tropfen Ammoniak; augenblicklich nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, welche nach und nach in das intensivste, in das Blaue schillernde Grün übergeht, zuerst dort, wo die Lösung die Luft berührt, nach und nach sich bis auf den Boden des Gefässes erstreckend. Diese merkwürdige Eigenschaft findet vielleicht eine ökonomische Anwendung bei Färbung von Flüssigkeiten und Speisen, wobei die Gefahr gewisser Färbungsmittel vermieden wird.

Unter dem Mikroskop zeigt die Caffeebohne folgenden Anblick: Die feste hornähnliche Masse, welche das Perispermum oder Endospermum der ihres Pericarpiums beraubten Körner bilden, zeigt ein Gewebe von neben einander gelagerten Zellen mit dicken Wänden, die von unregelmässigen, zusammenhängenden Höhlungen durchbrochen sind; diess erklärt die Möglichkeit, den einfach zerstossenen Caffee erschöpfen zu können, und die Verluste, welche eine zufällige Befeuchtung der Körner herbeiführt.

Die dicken Wände nehmen, bei Gegenwart von Jod zerstört, die indigblaue Färbung an, welche die Cellulose anzeigt; sodann lösen sie sich zu einer gummigen Masse auf, welche Dextrin nachweist. Die agglomerirten organischen Theilchen, welche durch Jod orangeroth gefärbt werden und demselben widerstehen, sind stickstoffhaltig und schliessen folgende Stoffe ein:

1) Eine äusserliche Cuticula, welche in allen ihren Falten die Oberfläche des Perispermums bedeckt.

2) Schwammige Membranen, welche alle epidermischen Zellen ausfüllen und ölige und gefärbte Stoffe enthalten.

3) In den innern Zellen ähnliche körnige Körperchen, welche fette Substanzen einschliessen.

4) Endlich blattförmige Membranen in den Intercellulargängen (*méats intercellulaires*).

Vor der Zerstörung der dicken Wände der Zellen des Peri-

spermums verräth eine eigenthümliche gelbe Farbe die Gegenwart einer stickstoffhaltigen Substanz, welche die Cellulose injicirt.

Die Austrocknung, das Auswaschen mit kaltem und heissem Wasser des normalen Caffees von Martinique, der geraspelt war, gaben auf 100 Theile: lösliche Substanzen 40,0; hygroskopisches Wasser 11,5, und unlösliche Substanzen 48,5.

Die ungelöste Substanz enthielt nur 0,045 Th. eines fetten, farblosen Oels, Spuren von Caseïn, Legumin und mineralischen Verbindungen, so dass der grösste Theil der in dem Gewebe eingeschlossenen Verbindungen in die Auflösung übergegangen war.

Um zu erfahren, ob diess auch der Fall sei, wenn man gerösteten Caffee mit heissem Wasser auszieht, so suchte ich zunächst die Wirkung der Röstung auf den Caffee in Beziehung auf Gewicht und Volumen zu erfahren, sodann die Elementarzusammensetzung der durch Wasser ausgezogenen Producte, in Vergleich mit denen, die durch Auskochen des Caffees erhalten waren.

Ist der Caffee so weit geröstet, dass er eine leichte rothbraune Farbe angenommen, so behält er am meisten sein Gewicht und Arom, entwickelt aber am wenigsten von der färbenden Substanz. 100 Theile verlieren dabei 15 Theile. Das Volumen nimmt jedoch um 30 p. C. zu; aus 100 werden 130 Volumen.

Wird die Röstung weiter getrieben, so wird der Caffee kastanienbraun und erleidet einen Verlust von 20 p. C. Dem Volumen nach werden aus 100 Th. Caffee 153 Th. Dieses beträchtliche Aufquellen des Caffees kann leicht eingesehen werden, wenn man die Eigenschaft der stickstoffhaltigen Substanzen, die in dem Zellgewebe vertheilt sind, in Anschlag bringt, in der Hitze sich aufzublähen.

Erhitzt man noch stärker, so dass eine braune Farbe sich zeigt und die Oberfläche mit einer Art von Firniss überzogen wird, so steigt der Verlust auf 85 p. C.

Der Einfluss dieses Verlustes auf das Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen ist in folgender Tabelle dargestellt:

Angewandte Substanzen.	Wasser.	Asche auf 100 Th. trockner Substanz.	Stickstoff in 100 Theilen natürl. Zustand.	getrocknet.	der org. Substanz.	Stickstoff in 75 Theilen des gerösteten Caffees.
Caffee A. Bourbon	—	4,66	—	2,54	2,66	—
„ B. Martinique	11,58	5,00	2,22	2,46	2,59	—
„ C. Mocca	—	7,84	—	2,49	2,71	—
„ geröstet, bis zu 25 Proc. Verlust.	2,35	5,30	2,36	2,41	2,53	1,77

Man sieht, dass 100 Theile des normalen Caffees, welche 2,45 Th. Stickstoff enthalten, 75 Theile gerösteten Caffee gegeben haben, welche nur noch 1,77 Th. Stickstoff enthalten, so dass ein Stickstoffverlust eingetreten ist, oder ein Verlust an organischen Substanzen, welcher 0,68 Th. Stickstoff äquivalent ist.

Dieser Verlust an stickstoffhaltigen Stoffen erhebt sich also bis auf mehr als $\frac{1}{4}$ der ganzen darin enthaltenen Menge. Um aber seine ganze Wichtigkeit zu würdigen, so musste man untersuchen, welches das Verhältniss der in heissem Wasser löslichen Substanzen war, wie es eine jede Röstung darbot:

100 Theile des braunen Caffees gaben an löslichen Stoffen 37,25,
„ „ des kastanienbraunen Caffees gaben an löslichen Stoffen 37,10,
„ „ des rothen Caffees gaben an löslichen Stoffen 37,00.

Der Vortheil würde also bei dem Producte der leichten Röstung sein, denn der Verlust an löslichen Substanzen steht fast in demselben Verhältniss wie der ganze durch die Röstung, nämlich = 25 : 15.

Indessen muss man noch einen andern Vergleich anstellen: im gewöhnlichen Gebrauch darf man nicht den Caffee völlig erschöpfen, um nicht ein zu schwaches Gemenge zu haben, oder die letzten Portionen hinzuzufügen, welche fast allen angenehmen

Aroms beraubt sind. Ich verfuhr daher auf die gewöhnliche Weise bei der Bereitung des Caffees, und filtrirte auf 100 Grm. gemahlenen Caffee jedesmal 1 Litre kochendes Wasser und erhielt folgende Resultate:

Brauner Caffee verlor 16,5. Kastanienbrauner Caffee 19,00. Rother Caffee 25,00.

Es hatte also eine einzelne Filtration aus dem rothen Caffee die Hälfte mehr ausgezogen als aus dem braunen, und ein Drittel mehr als aus dem kastanienbraunen.

Die Differenzen in Beziehung auf das flüchtige Oel oder das Arom sind in demselben Sinne, oder vielmehr verändert die Röstung bis zum Braunwerden die stickstoffhaltigen Substanzen in dem Maasse, dass empyreumatische Oele von unangenehmem Geruch gebildet werden.

Es blieb noch zu betrachten, in welchem Verhältniss die nährenden Eigenschaften der wässrigen Infusion und der gebräuchlichen Mischungen stehen.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz.	In 100Th. trocknem Extr.			Extract aus 100 Theilen Caffee.	In 1 Lit. Infusion	
	mineralische Substanzen.	Stickstoff.	stickstoffhaltige Substanz.		Stickstoff.	stickstoffhaltige Substanz.
Brauner Caffee	18,9	4,36	27,03	16	0,703	4,35
Kastanienbrauner Caffee	16,9	3,82	23,68	19	0,726	4,53

Man sieht, dass die Extracte im Mittel zu einem Viertel von ihrem Gewichte aus stickstoffhaltigen Substanzen bestehen, während das Uebrige aus Salzen besteht, welche der Ernährung nützlich sind, aus zuckerähnlichen Stoffen, Fetten, einem Bitterstoff und einem aromatischen Oele. Es ist klar, dass eine solche Mischung betrachtet werden muss als ausgerüstet mit nährenden Eigen-

schaften. Ausserdem sieht man, dass eine leichte Röstung den Vorzug verdient.

Nährende Eigenschaften.

Wenn der Caffee, mit Wasser bereitet, auf 100 Grm. Caffee und 1 Litre Wasser 20 Grm. nährende Substanzen enthält, so würde er eine dreimal grössere Menge fester Substanzen enthalten, als 1 Litre Flüssigkeit von dem Aufgusse von 20 Grm. Thee (nach Péligot's Untersuchung über diesen), und mehr als das Doppelte an stickstoffhaltigen Verbindungen. Man sieht daher leicht ein, dass der sogenannte *schwarze Caffee*, der so allgemein in Italien und Aegypten angewendet wird, eine nährende Beschaffenheit besitzt, die besonders durch die gleichzeitige, ausserordentlich reizende Eigenschaft dieses angenehmen Getränkes nützlich wirkt.

Wenn wir eine Vergleichung anstellen, indem wir den Einfluss der Milch hinzurechnen, mit welcher man gewöhnlich den Caffee zum Frühstück mischt, indem wir annehmen, dass 1 Litre der Flüssigkeit aus gleichen Theilen Caffee und Milch besteht, so haben wir:

	Feste Substanz.	Stickstoffhaltige Substanz.	Salze, Fette, Zucker.
Ein halbes Litre Caffee	9,5	4,53	4,97
Ein halbes Litre Milch	70,0	45,00	25,00
Zucker	75,0	—	75,00
	154,5	49,53	104,97.

Diese Flüssigkeit würde sechsmal so viel feste Stoffe enthalten und dreimal so viel stickstoffhaltige, als die Bouillon.

Das Verhältniss würde sich in Beziehung auf den Zucker nicht wesentlich ändern, wenn man ihn zum schwarzen Caffee nimmt, welcher gewöhnlich schwächer getrunken wird, so dass die Einfuhr von jedem Centner Caffee in Frankreich den Verbrauch von 150 Kilogrammen Zucker wahrscheinlich herbeiführt.

Man kann zwar ohne Zweifel annehmen, dass der Caffee nährende Eigenschaften besitzt; sein hauptsächlichster Werth jedoch gründet sich auf seinen Geschmack, das angenehme Arom und seine erregende Beschaffenheit, welche er (mit Milch gemengt) in seinem zwanzigfachen Gewichte einer Flüssigkeit noch entwickeln und einem so beträchtlichen Volumen von solider, nährender, aber wenig schmackhafter Substanz noch übertragen kann.

Cichorien-Caffee. Die Cichorie wurde zuerst angewendet, weil man den Preis des ächten Caffees nicht bezahlen konnte; die Consumenten, welche sich an dieselbe gewöhnt hatten, verlangten nun eine zu dunkle Farbe von dem Caffee, wodurch die schlechte Gewohnheit des zu starken Brennens des wirklichen Caffees herbeigeführt wurde, so dass man sogar dadurch den grössten Theil seines Aroms zerstörte. Ein anderer übler Gebrauch besteht darin, dass man Cichorien hinzufügt, um die Farbe des Caffees dunkler zu machen. Dieses Gemenge hat die Eigenschaft, den Geschmack völlig zu verändern, um dessentwillen man zu Anfang dieses exotische Product aufsuchte.

Ich habe untersuchen wollen, in wieweit, in Beziehung auf die festen und auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile, ein Wasserextract der gepulverten Cichorie erster und zweiter Sorte mit dem des Caffees zu vergleichen wäre, eben so, in Beziehung auf die Farbe, eine dem Caffee ähnliche Abkochung.

	Hygroskopisches Wasser.	Asche.	Auszug durch kochendes Wasser.
100 Theile Cichorienpulver 1. Sorte	10,11	8,9	72,3
100 Theile Cichorienpulver 2. Sorte	10,00	36,8	48,5.

Die Differenzen zwischen den beiden im Handel vorkommen-

den Sorten sind leicht zu begreifen, da man eine Menge erdiger Stoffe zu der ersten Sorte hinzusetzt, um die zweite daraus zu machen *). Beide Sorten geben beträchtlich mehr lösliches Extract als der Caffee, wodurch der scharfe Geschmack und die tiefe Farbe des braunen Cichoriendecocts erhöht wird.

Obwohl man die Cichorie, ohne befürchten zu müssen, von ihrem Arom etwas zu verlieren, völlig erschöpfen kann, so habe ich es vorgezogen, so zu verfahren, wie man es gewöhnlich thut, und die Substanzen zu bestimmen, welche in einem Litre kochenden Wassers gelöst sind, welches über 100 Grm. Cichorie filtrirt ist.

	Auszug in einem Litre.	Stickstoff in dem Auszug.	Stickstoffhaltige Substanz.
100 Grammen Cichorie 1. Sorte	35	0,574	3,55

Das Decoct wurde nun in Beziehung auf die Farbe verglichen, und seine Dichtigkeit mit den gleichen Decocten der verschiedenen Caffeesorten:

*) Die Verfälschungen, welche hierzu angewendet werden, variiren sehr bedeutend; bald sind es die erdigen Abgänge der gemahlenen Wurzeln, bald gepulverter Torf, auch oft gewöhnlicher ausgekochter Caffeesatz.

	Beaumé. Grade.	Intensität am Colorimeter.
100 Grm. Caffee von Martinique. Braun mit 25 Proc. Verlust	1,25	108
100 Grm. Caffee von Martinique. Kastanienbraun mit 20 Proc. Verlust	1,50	100
100 Grm. Caffee von Martinique. Rothbraun mit 15 Proc. Verlust	1,55	60
100 Grm. Cichorie der 1. Sorte	2,50	150.

Die Farbe des letzten Decocts von Cichorie ist viel zu tief; bringt man sie so weit herauf, dass sie mit der des kastanienbraunen Caffees übereinstimmt, so hat man:

	Beaumé. Grade.	Colorimeter.	Gelöste Substanz.	Stickstoff.	Stickstoffhaltige Substanz.
Decoct von 66 Grm. Cichorie mit 1 Litre Wasser	1,60	100	23,34	0,382	2,36.

Bei gleicher Dichtigkeit und Farbe würde also die Lösung der Cichorie die Hälfte an stickstoffhaltenden Substanzen enthalten als wie die Infusion des Caffees. Dieser Unterschied verschwindet jedoch noch fast gegen den in Beziehung auf Annehmlichkeit des Geruchs und Geschmacks. Diese Nachtheile werden keineswegs aufgewogen durch Vortheile, welche die Cultur der Cichorie der Landwirthschaft darbietet, denn die Ernten derselben sind kaum einträglicher als die der Luzerne und des Klees, da sie nicht wie

diese in dem Boden die Wurzeln als eine Art von Dünger hinterlassen, sondern diese gerade entfernt werden. Unsere Landwirthe haben diess sehr wohl eingesehen und glauben mit mir zweifelsohne, dass es besser sei, die Ausbreitung des Caffees zu unterstützen, da diese nothwendiger Weise eine grössere Ausdehnung der Zuckerfabriken, der colonialen und der einheimischen, bedingen muss.

Neues Doppelsalz und krystallisirbare Säure des Caffees; directe Abscheidung und Zusammensetzung des Caffeïns.

Keiner der oben angeführten Gelehrten hat die krystallisirbaren Substanzen aus dem Caffee abgeschieden, von welchen ich jetzt handeln werde.

Robiquet hatte eine grünliche schleimige Substanz beobachtet, welche ohne Zweifel die neue Verbindung einschloss; da er diese aber nicht rein abscheiden konnte, so begnügte er sich damit, hierüber eine Meinung aufzustellen, welche weit von der Wahrheit entfernt ist; er hielt sie nämlich für eine harzartige Substanz. Diess ist ein Beispiel, wie man oft, trotz aller Hülfsmittel, welche die Chemie darbietet, bei Versuchen, die zum Zwecke haben, die wahre Natur der unmittelbaren Bestandtheile der Organismen aufzufinden, in der Ungewissheit bleibt.

Seit langer Zeit mit den Schwierigkeiten vertraut, welche bei dieser Art von Bestimmungen auftreten, so waren mir doch niemals derartige begegnet, wie bei der Abscheidung eines der interessantesten Stoffe unter den im Caffee enthaltenen. Die Schwierigkeit, eine ähnliche Verbindung abzuscheiden, wird ganz einleuchten, wenn man bedenkt, dass ihre Gegenwart nur durch die wesentlichen Veränderungen angezeigt wurde, welche sie erleidet.

Nachdem ich mich vergeblich bemüht hatte, die grüne Färbung dadurch zu vermeiden, dass ich den Stoff entfernen wollte, der sie veranlasste, so schlug ich gerade den entgegengesetzten Weg ein, so dass es mir bald gelang, die Erscheinung fast augenblicklich hervorzurufen. Ich hatte nur ein Mittel, welches die gesuchte Substanz anzeigen konnte; durch die aufeinanderfolgende Anwen-

dung von Aether, wasserfreiem und verschieden gewässertem Alkohol konnte ich bald erkennen, welches die geeigneten Substanzen waren, um die Färbesubstanz aufzulösen und sie von den fremden Beimengungen zu reinigen.

Unmittelbare Analyse. Zunächst muss der Caffee mittelst der Feile oder des Mörsers in ein feines oder gröbliches Pulver verwandelt werden; sodann erschöpft man ihn in dem ununterbrochenen Extractionsapparat mit Aether *).

Beim Verdampfen hinterlässt der Aether eine Fettmasse, welche durch siedendes Wasser gereinigt wird. Beim Eindampfen geben die wässrigen Lösungen einen gelben oder braunen Rückstand, welcher, mit wasserfreiem Alkohol behandelt **), nach dessen Verdampfung einen krystallinischen Absatz hinterlässt, der nur mit kaltem Alkohol gewaschen und in kochendem gelöst zu werden braucht, um nach wiederholter Krystallisation das Caffeïn in weissen, glänzenden Prismen zu erhalten.

Das so erhaltene, zum erstenmale direct dargestellte Caffeïn schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich ohne Rückstand, seine Dämpfe condensiren sich und bilden von Neuem farblose und durchsichtige Prismen. Bei vier Analysen habe ich Zahlen erhalten, welche wesentlich von der bisher angenommenen Zusammensetzung abweichen; die Zusammensetzung und das bisher nicht bestimmte Aequivalent drückt folgende Formel aus:

C_{16} =	1200	~~50,855~~	51,43
H_{10} =	125	~~5,085~~	5,35
N_4 =	708	~~30,000~~	30,34
O_3 =	300	~~14,060~~	12,86
	2333	~~100,000.~~	99,98

Der mit Aether behandelte Caffee wird mit Alkohol von 60 p. C. erschöpft, die Flüssigkeit bis zur schwachen Sirupconsistenz eingedampft und mit dem dreifachen Volumen Alkohol von 80 p. C. vermischt. Die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schich-

*) Payen hat einen solchen in den *Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. T. XIII, p.* 59 beschrieben. Einen ähnlichen findet man von Mohr angegeben in Dingl. polyt. Journ. CI, S. 360.

**) Der Theil des Wasserextracts, der sich nicht im wasserfreien Alkohol löst, enthält eine kleine Menge des neuen Stoffes, des Legumins und einer andern stickstoffhaltigen Substanz.

ten; die eine, klebrige, setzt sich ab, die andere, sehr flüssige, schwimmt oben auf. Diese enthält den grössten Theil der krystallisirbaren Substanz und wird abgegossen. Man kann sich sehr leicht davon überzeugen, indem man in einer Röhre etwas von der Lösung mit einem Tropfen Ammoniak vermischt. Die gelbgrünliche Farbe, welche immer tiefer und tiefer wird, ist ein ganz sicheres Zeichen davon; diess hat zu dem angewandten Verfahren geführt und dient als Führer für die folgenden Operationen, wenn man bei Behandlung der Mutterlaugen die fremdartigen Stoffe durch Alkohol von der krystallisirbaren Substanz abzuscheiden sucht. Um übrigens aus den verschiedenen Niederschlägen einen Theil derselben auszuziehen, so genügt es, sie in Wasser aufzulösen und mit Alkohol von 85—90 p. C. zu vermischen. Die oben auf schwimmende Flüssigkeit enthält die gesuchte Verbindung aufgelöst.

Alle alkoholischen Flüssigkeiten werden im Wasserbade der Destillation unterworfen; der sirupartige Rückstand wird mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Alkohol von 90 p. C. gemengt; an einem kühlen Ort giebt er nach 24—48 Stunden körnige Krystalle, welche man auf einem Filter sammelt und mit Alkohol von 65 p. C., sodann von 70—85 p. C. auswäscht. Man löst sie nochmals in Alkohol von 6 p. C., indem man sie damit im Wasserbade erwärmt; beim Erkalten bekommt man fast reine Krystalle; diese stellen Prismen dar, welche in Kugeln zusammengewachsen sind. Durch Wiederauflösen in Alkohol und zweimalige Krystallisation werden sie völlig gereinigt; man lässt sie abtropfen und im Vacuum bei 110° trocknen.

Eigenschaften und Zusammensetzung der krystallinischen Verbindung im Caffee. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle bestehen aus einem Doppelsalz einer organischen Säure mit Caffeïn und Kali.

Das farblose Princip der tiefgrünen Färbung ist diese Säure, welche ich deshalb *Chlorogensäure* nenne. Das Salz des Caffees ist chlorogensaures Caffeïn-Kali. Wenn man es, bei 100° getrocknet, auf noch heissem Papier reibt, so wird es so elektrisch, dass es an eine Messerklinge fliegt und dort in voluminösen langen Flocken hängen bleibt.

Der Wärme ausgesetzt, erleidet es bis zu 150° C. keine Verän-

derung, gegen 185° schmilzt es, entwickelt eine schöne gelbe Farbe, fängt an zukochen, schwillt zu seinem fünffachen Volumen auf und es bleibt eine schwammige, gelbe, feste, zerreibliche Masse.

Bis auf 230° erhitzt, bräunt sich diese und ist dann theilweise zersetzt. Die Dämpfe geben bei ihrer Condensation nadelförmige Krystalle von Caffeïn. Erhitzt man noch stärker, so wird die braune Farbe intensiver, die Masse wird von Neuem flüssig, es entwickeln sich viele alkalische Dämpfe, die Substanz schwillt von Neuem um ihr 4faches Volumen auf und es bleibt eine sehr leichte Kohle zurück, welche irisirende Farben reflectirt *).

Ohne Zweifel beruht das Aufschwellen des Caffees beim gebräuchlichen Brennen auf der Gegenwart des Chlorogenats, welches in der Zellensubstanz des Perispermums abgelagert ist.

Das Doppelsalz ist kaum, selbst in heissem absolutem Alkohol, löslich. Die in kochendem Alkohol von 95° gesättigte Lösung krystallisirt beim Erkalten in Prismen, welche um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirt sind; da es in Alkohol von 85 p. C. weit löslicher ist, so krystallisirt es aus diesem auch viel reichlicher beim Erkalten desselben; mit der Menge des Wassers steigt seine Löslichkeit. Reines Wasser löst noch mehr, und die in der Siedehitze gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer einzigen Masse. Wird die kalte Lösung in einer Schale langsam verdunstet, so setzt sich am Rande ein Kranz von sehr feinen, warzenförmig gruppirten Krystallen ab. Die wässrige Auflösung verändert sich an der Luft ziemlich schnell, wird braun und sodann braungrün. Diese freiwillig eintretende Reaction würde die Darstellung des reinen Salzes sehr erschweren; man vermeidet sie durch Zusatz von Alkohol und Ausschluss der freien Luft.

Werden die Krystalle des Doppelsalzes schwach mit reinem, geschmolzenem Kalihydrat erhitzt, so färben sie sich orange oder zinnoberroth; stärker erhizt, schmilzt das Gemenge, nimmt eine gelbe Farbe an, entwickelt reichlich ammoniakalische Dämpfe und wird dabei braun.

Mit englischer Schwefelsäure erwärmt, werden die Krystalle violett gefärbt und die Flüssigkeit bedeckt sich mit einer bronze-

*) Diese Beobachtung wurde mit 1 Decigrm. des Salzes in einer Röhre von 5 Mm. Durchmesser und 120 Mm. Länge gemacht.

farbenen Haut; Chlorwasserstoffsäure bringt eine ähnliche, jedoch nicht so deutliche Reaction hervor; Salpetersäure färbt die Substanz orangegelb.

In den wässrigen oder alkoholischen Lösungen giebt Bleiacetat einen gelblich-grünen, flockigen Niederschlag; das dreibasische Acetat giebt einen ähnlichen, jedoch rein gelben Niederschlag. Das salpetersaure Silberoxyd bringt allein keine Veränderung hervor; aber vorher mit einer sehr kleinen Menge Ammoniak versetzt, erzeugt es einen grünen Niederschlag, der etwas in das Braune sich zieht; darauf trübt sich die Flüssigkeit, eine Haut von reducirtem Silber setzt sich darauf ab, die sich nach und nach auf die Wände des Gefässes ausdehnt.

Die unmittelbare Analyse des Salzes kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden; zuerst durch Einäschern desselben, wobei das Kali als Carbonat zurückbleibt; es beträgt diess 11 p. C.; oder durch Verwandeln desselben in schwefelsaures Kali.

Wird das Doppelsalz gelöst, mit seinem Aequivalent Schwefelsäure vermischt, mit gepulvertem Marmor gemischt und abgedampft, so erhält man schwefelsaures Kali, gemischt mit saurem chlorogensaurem Caffeïn; Alkohol nimmt daraus die organische Verbindung auf, deren Säure mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt werden kann. Aus der eingeengten Flüssigkeit zieht man das Caffeïn aus durch Mischen mit kaltem Alkohol und durch Behandeln des Rückstandes mit siedendem. Dieser lässt beim Erkalten das Caffeïn krystallisiren.

Das chlorogensaure Bleioxyd kann man auch erhalten durch Fällung der alkoholischen Lösung des natürlichen Salzes durch dreibasisches Bleiacetat und Auswaschen des Niederschlags, oder auch durch Zusammenreiben des Salzes mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser.

In diesem Falle macht das Kali des Salzes das chlorogensaure Bleioxyd auflöslich, indem sich ohne Zweifel ein anderes Doppelsalz bildet. Dieses kann man zersetzen, wenn man einen Kohlensäurestrom in die filtrirte Flüssigkeit leitet. Allmählig bildet sich ein gallertartiger, durchscheinender Niederschlag von chlorogensaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit hält das Kali und das Caffeïn zurück. Dieses kann man durch Eindampfen bis zur Trockne, Auswaschen mit kaltem Alkohol und Auskochen des Rückstandes mit

Alkohol ausziehen. Beim Erkalten nimmt die Krystallisation des Caffeïns das ganze Volumen der Flüssigkeit ein.

Ein viertes, nicht minder sicheres, aber langwieriges Verfahren besteht darin, das Caffeïn aus dem Salz auszuziehen, indem man die Chlorogensäure durch Einfluss des Wassers, der Luft und des Ammoniaks umändert. Man löst in einer flachen Schale 1 Grm. der natürlichen Salze in 10 Grm. Wasser auf, fügt 2—3 Tropfen Ammoniak hinzu und bringt das Ganze unter eine Glocke, in welcher die Luft sich erneuern kann. Die gelbe Färbung, die grüne, die blaugrüne folgen in 24 Stunden auf einander; sodann wird das Gemenge merklich braun; von Zeit zu Zeit fügt man, um die Verdampfung zu compensiren, etwas Wasser und ein wenig Ammoniak hinzu. Nach 24—30 Tagen ist die Umwandlung vollendet; man verdampft zur Trockne und erhält dabei einen braunen Rückstand, welcher, in Schuppen abgelöst, gepulvert und mit kochendem Alkohol ausgezogen, beim Erkalten das Caffeïn mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften zurücklässt. Lässt man das Doppelsalz sich durch die Hitze nur so weit zersetzen, dass die angeschwollene Masse leicht braun gefärbt erscheint, so kann man Caffeïn in grosser Menge durch kochenden Alkohol ausziehen.

Darstellung und Eigenschaften der Chlorogensäure. Das auf eine der oben angegebenen Arten dargestellte chlorogensaure Bleioxyd wird mit siedendem Wasser völlig ausgewaschen und durch einen Schwefelwasserstoffstrom zerlegt. Wird die Flüssigkeit schnell abgedampft, so erhält man eine verworrene Krystallisation von Chlorogensäure.

Durch kleine Mengen absoluten Alkohols gereinigt und getrocknet, erscheint die Säure weiss, löslich in absolutem Alkohol, löslicher in schwachem, sehr leicht löslich in Wasser und daraus schwierig krystallisirbar. Die wässrige Lösung, bei der Siedehitze gesättigt, krystallisirt nur sehr langsam in mikroskopischen Prismen, welche in einem Mittelpunct vereinigt sind, die sich endlich nach 20—30 Tagen zu kugeligen Gruppen von 1—2 Millim. Durchmesser vereinigt haben.

Die wässrige Lösung der Säure hat eine stark saure Reaction; sie röthet lebhaft Lakmus; sie ist die Ursache der oben angegebenen Farbenerscheinungen des Caffeesalzes. In einer Röhre erhitzt, schmilzt sie, färbt sich gelb, geräth in's Sieden und lässt

eine Kohle zurück, in dünnen glänzenden Blättchen; die Dämpfe bilden beim Erkalten eine braune Flüssigkeit, welche, schnell erhitzt, eine glänzende irisirende Kohle hinterlässt.

Die Elementaranalyse der Säure, des Doppelsalzes des Kali's und Caffeïns, und des Bleisalzes haben folgende Resultate geliefert:

Chlorogensäure.

C	56,0
H	5,6
O	38,4
	100,0.

Chlorogensaures Kali-Caffeïn.

C	50,74
H	5,38
N	9,12
KO	7,50
O	27,26
	100,00.

Unmittelbare Zusammensetzung.

Das Doppelsalz.

Chlorogensäure	63,5
Kali	7,5
Caffeïn	29,0
	100,0.

Das Bleioxydsalz.

Chlorogensäure	40
Bleioxyd	60
	100.

Aequivalent der Säure.

C_{14}	1050	56,76
H_8	100	5,41
O_7	700	37,83
	1850	100,00.

Säure	1850	39,95
2 Bleioxyd	2780	60,05
	4630.	

Ohne Zweifel würde es zahlreichere Analysen über verschiedene Verbindungen erfordern, um definitiv die Zusammensetzung und Formel der Chlorogensäure und ihrer Salze festzustellen. Folgende Thatsachen werden jedoch, unabhängig von allen Verbesserungen, als erwiesen betrachtet werden können.

1) Das Caffeïn spielt eine basische Rolle in einem natürlichen Doppelsalze.

2) Die Veränderungen der organischen Säure, die freiwilligen oder durch eine erhöhte Temperatur, setzen das Caffeïn in Freiheit und lassen das Kali in Verbindung mit einer braunen Säure, welche aus der letztern Reaction hervorgeht.

3) Die neue Verbindung ist enthalten im natürlichen Zustande in dem Perispermum der Früchte des Caffeebaumes, aus dem sie leicht auszuziehen ist.

4) Unter den merkwürdigen Eigenschaften der Chlorogensäure ist besonders beachtenswerth die Fähigkeit, eine tiefgrüne Färbung zu entwickeln.

Unter den Eigenschaften, welche unsere Nahrungsmittel auszeichnen, ist eine ausserordentlich wichtige, welche bisher noch wenig die Aufmerksamkeit in der Physiologie auf sich gezogen hat und doch sich schon aussen uns darbietet; mit einem Worte, das Arom, welches die Nahrungsmittel aushauchen. In den Erscheinungen, welche der Ernährung vorangehen und sie begleiten, spielt dasselbe eine bedeutende Rolle.

Der Caffee enthält aromatische flüchtige Oele, welche das fette Oel, welches auf dem oben angegebenen Wege abgeschieden wird, hartnäckig zurückhält; ihre Eigenschaften werden schon durch eine leichte Röstung verändert.

In letzterem Zustande diese riechenden Stoffe zu untersuchen und zu wägen, war von besonders praktischer Wichtigkeit. Ich wusste sehr wohl, dass man bis jetzt sich vergeblich bemüht hatte,

das aromatische Princip aus dem Caffee auszuscheiden, und ich hatte gefunden, dass die Substanz, welche man unrichtiger Weise die Caffeeessenz genannt hatte, viel weniger von dem Arom enthält als der Caffee selbst. Ich unternahm mit Hülfe des Herrn Poinsot eine grosse Menge von Destillationen des Caffees, von verschiedenen käuflichen Sorten und bei verschiedenen Graden der Röstung, in Glasapparaten, in denen die Producte fractionirt wurden; sie wurden aufgefangen bei verschiedenen Temperaturen, bei + 90° bis zu einigen Graden unter 0°. Ohne in das Detail der Operationen einzugehen, will ich die Resultate, die ich erhalten habe, angeben.

Der heisse Caffeeaufguss, auf jede 100 Grm. Caffee 1 Litre Wasser, wurde in den Ballon des Destillationsapparats gebracht. Nach zwei Stunden, dass die Flüssigkeit sich im Sieden befunden, besass sie nicht mehr den angenehmen Geruch; der erste Recipient, der sich von 25° bis auf 90° erhitzt hatte, enthielt etwa $\frac{1}{10}$ der ganzen angewandten Flüssigkeit. Das darin enthaltene Wasser war schwach gelb gefärbt, darauf schwammen einige Tropfen eines dicken weissen Oeles; dieses Oel, wie die Flüssigkeit selbst, entbehrte fast völlig des angenehmen Geruchs, welcher in seinen Spuren mit dem ähnlich war, den thierische Substanzen entwickeln, die durch Sieden verändert sind.

Der zweite Recipient, bei 25—30° erhalten, enthielt ungefähr $\frac{1}{100}$ der angewandten Flüssigkeit, welche überdestillirt war, als die Temperatur des vorhergehenden Recipienten auf 90° gestiegen war. Auf der Flüssigkeit schwamm eine sehr kleine Menge des dicken Oeles; sie selbst roch aromatisch, angenehm nach Caffee. Der Geruch war so intensiv, dass einige Tropfen dieses Wassers hinreichten, um einer Tasse Milch oder einer geruchlosen Flüssigkeit den angenehmen Caffeegeruch mitzutheilen.

Ich überzeugte mich, dass die Partikelchen des dicken Oels nicht die Quelle des Aroms waren; abgeschieden und gewaschen, hielten sie den Geruch nicht merklich zurück; die aromatische Substanz war völlig in Wasser löslich.

Der dritte Recipient, bis auf einige Grade unter Null abgekühlt, enthielt nur einige Tropfen von einem Wasser, welches den gemischten Geruch des Caffees und brenzlichen Kohlenwasserstoffes besass. Der letztere fand sich auch in dem vierten, gleichfalls abgekühlten Recipienten, dessen Wände jedoch nur durch

Spuren von Feuchtigkeit benetzt waren; überdiess herrschte der empyreumatische Geruch in den Gasen vor, welche aus den Recipienten ausströmten. Die Gegenwart der Kohlenwasserstoffe wurde deutlich, als man die Gase durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat streichen liess; diese bräunte sich und bei Zusatz von Wasser liess sie einen kohligen Absatz fallen.

Die Gegenwart und die Menge des Kohlenstoffes kann man in diesen Gasen nachweisen, wenn man sie durch eine glühende, mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre streichen lässt und die gebildete Kohlensäure aufsammelt.

Die Mengen dieser sehr flüchtigen empyreumatischen Kohlenwasserstoffe von widerlichem Geruch steigert sich mehr und mehr, wenn die Röstung von 18 p. C. Verlust bis auf 25 p. C. gestiegen war.

Es ist somit möglich, den Rückstand und die Producte einer Caffeeinfusion aufzufangen, indem man in einem sehr kleinen Volumen, etwa dem hundertsten Theile, den grössten Theil der aromatischen Stoffe sammelt. Diese sind noch gemengt; man kann zwei flüchtige, riechende Oele daraus abscheiden. Es genügt hierzu, die Flüssigkeit mit Wasser zu schütteln, welches $\frac{1}{5}$ Aether enthält; nach 15 Minuten hat sich dieser abgeschieden, und man nimmt ihn mit der Pipette ab. Man wiederholt diess viermal, verdampft den Aether, wodurch man ein gelbes Oel erhält, welches einen starken Geruch besitzt, der z. Th. an das Arom erinnert, welches mehr oder weniger einer jeden Caffeesorte zukommt. 10 Grm. des Wassers, welches von Mocca abdestillirt war, gaben ein Centigramm dieses Oels, wenn man den Verlust während der Verdampfung des Aethers in Anschlag bringt. Diesen kann man (ungefähr) bestimmen, wenn man eine Quantität Oel in Aether löst und diesen verdampft, das Oel jedoch vorher und nachher wägt. Dieses flüchtige Oel besteht aus zwei Theilen; der eine, weniger flüchtige und flüssige, scheint durch die Veränderung des Oels entstanden zu sein, welches den angenehmsten aromatischen Geruch besitzt.

In dem Wasser, welches mit Aether geschüttelt wird, bleibt eine ätherische Lösung des zweiten Oels, welches einen ausserordentlich lieblichen Geruch besitzt. Die Menge desselben ist bei den geringern Caffeesorten geringer, grösser bei dem Mocca;

hierin besteht der Hauptunterschied in den verschiedenen Sorten des Handels.

Leichter kann man das Oel abscheiden, wenn man in die beiden ersten Ballons Stücke von Chlorcalcium legt; im Maasse sich die Dämpfe condensiren, erhöht die Lösung des Chlorcalciums die Temperatur in diesen Gefässen. Ein dritter Recipient, mit einer Chlorcalciumröhre versehen, ist auf 20—30° abgekühlt. Mit der Lösung des Chlorcalciums hält er fast die ganze Menge des Oels zurück; mit Aether zieht man dieses aus. Die ganze Menge des auf diese Weise gewonnenen Oels beträgt höchstens $\frac{2}{10000}$ des Gewichts vom angewandten Caffee, ein Tropfen davon erfüllt ein ganzes Zimmer mit dem Geruch nach Caffee.

Die Verschiedenheiten des im Handel vorkommenden Caffees und der Wechsel seiner Beschaffenheit hängen ohne Zweifel grossen Theils von der verschiedenen Art der Cultur, den mannigfachen Umständen der Vegetation ab, welche der Boden darbietet, der Lage des Landes, der Sorgfalt in der Behandlung, dem Dünger, den atmosphärischen Einflüssen. Es würde sehr interessant sein, die Einwirkung dieser verschiedenen Ursachen auf die Qualität des Products zu untersuchen. Die grösste Schwierigkeit würde es dabei haben, die Proben mit den bestimmten dazu gehörigen Angaben zu haben.

In der Hoffnung, eine Arbeit der Art unternehmen zu können, habe ich mich bis jetzt nur damit beschäftigt, die Hauptunterschiede zwischen zwei Sorten des Handels aufzufinden, deren Ursprung zweifelsohne durchaus verschieden war, nämlich zwischen Martinique und Mocca.

Gewöhnlich kommt der erstere in voluminösen Körnern vor, von unansehnlichem Aeussern; einige Körner sind elliptisch, sie stammen von Früchten, deren eines Ovulum zu früh gereift war; noch seltener sind etwas eckige Körner, sie sind durch Pressung so geformt, indem drei Körner in einer Frucht waren.

Der Moccacaffee hat eine ziemlich graue Farbe; das Volumen der Körner ist kleiner, die Form unregelmässiger und meist auf der Seite abgeplattet, auf welcher sich in der Frucht der zweite Kern befand; einige Körner sind rund, sie befanden sich allein in der Frucht, deren eines Ovulum frühreif geworden.

Bei meinen Versuchen fand ich diese Caffeesorte vor allen andern ausgezeichnet. Die fette Substanz bildete 13 p. C. der gan-

zen Menge; sie hat eine gelbliche Farbe und ist viel flüssiger. Ich habe sie nur in zwei verschiedene Substanzen von verschiedenem Schmelzpuncte scheiden können, welche sehr schwer zu bestimmen sind. Sehr hartnäckig hielt sie einen Theil des aromatischen Oels zurück; dieses ist in grösserer Menge und von viel lieblicherem Geruch darin vorhanden als in den andern Sorten.

Die fette Substanz aus dem Martiniquecaffee, auf dieselbe Weise ausgezogen und mit kochendem Wasser erschöpft, ist brauner und weniger flüssig. Man kann sie in vier verschiedene Partien zerlegen, welche ihren Schmelzpunct bei 5°, 20°, 50° und ungefähr 90° haben. Die letztere Verbindung ist dem Wachs der Blätter sehr ähnlich.

Die Gegenwart einer wachsartigen Masse und die grüne Farbe der Körner könnten von der Zeit der Ernte und von dem Augenblick, wo die Enthülsung geschehen, abhängig sein. Man begreift, dass, wenn man das Innere der Frucht nimmt, während es ganz mit Säften gefüllt ist, das ganz feuchte Perispermum beim Zutritt der Luft bestimmte Reactionen erleiden muss, die durch den Sauerstoff bedingt werden, so dass also das Chlorogenat die Umänderung in die grüne Farbe erleidet, dass die fetten Substanzen sich verändern und dass das weniger reichlich abgesonderte flüchtige Oel sich verändern und theilweise verflüchtigen kann.

Diese Hypothesen, übereinstimmend mit den Resultaten der Analyse, könnten dahin führen, zu glauben, dass man die Eigenschaften bestimmter Caffees nützlich verändern könnte, wenn man sie vor der Enthülsung zu einer vollkommneren Reife und sogar Trockenheit kommen liesse. Wenn man einen Theil der Ernte so reifen und trocken werden liesse, würde man, wenn man ihn dem übrigen hinzufügte, vielleicht eine Sorte erhalten, gleich den Mengungen des Mocca mit den grünen Caffees, deren gemischtes Arom von vielen Personen dem weit lieblicheren des reinen Mocca vorgezogen wird. In jedem Fall wäre diess noch ein interessanter Gegenstand zu Beobachtungen in unsern Colonien und zu ferneren Versuchen, die in Frankreich beendet werden könnten.

Der Einfluss der Erntezeit und einer besondern Art der Enthülsung scheint sich mir noch zu bestätigen in den Resultaten der Bereitung einer ganz besondern Art, des sogenannten *Yungas-*

Caffees aus Bolivia. Diese Sorte hat voluminöse regelmässige Körner von graugelblicher Farbe.

Wie er erscheint, sieht man nur eine leichte Hülle, in der sich das Perispermum, von derselben Form und mit einem gleichen Kerb versehen, bewegt, welches aber, da es durch das Trocknen eine bedeutende Zusammenschrumpfung erlitten hat, viel kleiner ist als die Körner der gewöhnlichen Caffees. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass man, um diese Sorte Caffee zu erhalten, ihn eine geraume Zeit vor der Reife ernten und aushülsen müsste. Diess ist ein *Café de fantaisie*, den die Bolivier vorziehen, ohne Zweifel in Folge der Gewohnheit, obgleich er weit weniger von dem angenehmen Arom entwickelt, das den Mocca und mehrere andere, gewöhnlich geschätzte Sorten charakterisirt.

Wenn man die verschiedenen analytischen Resultate zusammenstellt, findet man, dass der Caffee im Normalzustande approximativ folgende Zusammensetzung besitzt:

Cellulose	34
hygroskopisches Wasser	12
fette Substanzen	10—13
Glucose, Dextrin, unbestimmte vegetabilische Säure	15,5
Legumin, Caseïn (Glutin)?	10
chlorogensaures Kali-Caffeïn	3,5—5
stickstoffhaltige Substanz	3
freies Caffeïn	0,8
dickes, unlösliches flüchtiges Oel	0,001
aromatisches, flüssiges liebliches Oel und aromatisches, weniger lösliches scharfes Oel	0,002
mineralische Substanzen, Kali, Kalk, Magnesia, Phosphor-, Schwefel- und Kieselsäure, Spuren von Chlor	6,697
	100,000.

Diese Angaben erlauben, die hauptsächlichen Wirkungen der Röstung und Infusion des Caffees zu erklären.

Um die nützlichste Totalwirkung hervorzubringen, muss man so schnell und gleichmässig als möglich den angemessenen Grad der Temperatur in die ganze Masse bringen, d. h. ungefähr 250 Grad; unter dem Einfluss dieser Temperatur und des Wasserdampfes, der sich während der ganzen Procedur entwickelt, bläht sich das Doppelsalz der Chorogensäure auf, färbt sich in Rothbraun, schwillt und zersprengt das Gewebe des Perispermums, und macht einen Theil des Caffeïns frei, welches gebunden war.

Die Cellulose und die verwandten Gewebe erleiden eine leichte Caramelisation und geben gefärbte und saure brenzliche Producte. Die fetten Oele verbreiten sich durch die porös gewordene Masse und führen mit sich die leicht veränderten flüchtigen Oele. Diese bieten sich nun, auf der grossen Oberfläche verbreitet, der Einwirkung des Wassers dar.

Wenn man hierbei die Röstung unterbricht, so werden die Körner eine schwach kastanienbraune Farbe angenommen haben, sie werden hinreichend zerreiblich geworden sein, um leicht in Pulver verwandelt werden zu können. Während des Erkaltens zwischen zwei Schalen werden sie nur wenige Dämpfe entwickelt haben, welche sich zu einem sauren Wasser verdichten. Der Verlust wird kaum 18 p. C. betragen.

Ist die Röstung weiter fortgesetzt, bis zum Eintritt der braunen Farbe, so bemerkt man eine Anzahl von Körnern, bedeckt mit einem Firniss von violettem Farbenspiel, ein Product der zersetzten Chlorogensäure. Eine beträchtliche Menge brenzlicher Kohlenwasserstoffe, die aus den stickstoffhaltigen Substanzen und den Oelen entstehen, treten an die Stelle der ausgetriebenen aromatischen Oele.

Während des Erkaltens setzen sich einige Tropfen dieser Oele und der brenzlichen Stoffe an die Schalen an.

In einer Infusion, die schnell und durch heisse Filtration erhalten und sogleich genossen wird, findet man besonders das Arom, welches so sehr den angenehmen Geschmack bedingt und das vorzugsweise dem löslicheren flüchtigen Oele zukommt; eine zweite Filtration mit heissem Wasser kann noch eine gefärbte Flüssigkeit geben, deren Arom jedoch, sehr verschieden bei gewissen Caffeesorten, den Geschmack des Markes charakterisirt,

der von dem weniger löslichen und weniger flüchtigen Oel abhängt.

Es würde ohne Zweifel sehr interessant sein, die besondern Wirkungen auf den thierischen Organismus kennen zu lernen, welche die wohl charakterisirten Substanzen auf ihn ausüben, die im Caffee auftreten und sich in keinem seiner Surrogate wiederfinden.

Welches ist die Einwirkung des so wenig veränderlichen Caffeïns, des chlorogensauren Doppelsalzes von bitterem Nachgeschmack und so geringer Beständigkeit bei Gegenwart von Sauerstoff? Welches ist die der aromatischen Oele? Unsere gelehrten Aerzte müssen uns darauf antworten. Schon wissen wir, und die Erfahrung lehrt es jeden Tag, dass der Caffee, ganz verschieden von den starken alkoholischen Getränken und den narcotischen Dämpfen, welche unsere Sinne betäuben und erschlaffen, das zu vereinigen scheint, was man Angenehmes finden kann in derartigen Genüssen, indem er die Geistesfähigkeiten erregt, anstatt sie zu unterdrücken.

XCIX.

Ueber den Werth verschiedener Nahrungsmittel.

Ueber den Werth verschiedener vegetabilischer Nahrungsmittel, namentlich in Beziehung auf ihren Stickstoffgehalt, hat Hr. E. N. Horsford im Laboratorium zu Giessen eine grosse Reihe von Versuchen angestellt (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 166), deren analytische Resultate die folgenden sind:

Hülsenfrüchte.

	100 Th. hinterlassen Rückstand, Hülsen bei 100°.	Asche der Hülsen.	Holzfaser.
Gemeine Wintergerste	5,40	1,90	5,30
Tartarischer Buchweizen	22,67	0,08	22,66
Rispenhafer	16,66	3,35	16,10
Tischerbsen	7,65	2,47	7,47
Felderbsen	6,11	1,86	6,00
Tischbohnen	4,01	3,84	3,86
Grosse weisse Bohnen	4,41	7,48	4,09.

Relativer Werth der einzelnen Körner nach dem Gewicht und dem Stickstoffgehalt.

	10 Körner im frischen Zustande gewogen.	Rel. Gew. der einzel. Körner, Staudenroggen=1.	Stickstoffproc. in frischem Zustande.	Rel. N-Gehalt in den einz. Körn., Staudenroggen=1.
	Grm.			
Staudenroggen	0,1220	1	2,39	1
Schilfroggen	0,1838	1,5	2,13	1,3
Talaveraweizen	0,3606	3	2,19	2,7
Whitingtonischer Weizen	0,4239	3,5	2,30	2,9
Sandomierzweizen	0,3199	2,8	2,13	2,4
Welschkorn	3,5934	29,4	1,95	24,0
Jerusalemgerste	0,5312	4,3	1,92	3,6
Gemeine Gerste	0,3955	3,2	2,40	2,4
Kamtschatkahafer	0,3446	2,8	2,08	2,4
Früher Rispenhafer	0,3689	3	2,45	3,1
Tartarischer Buchweizen	0,2566	2,1	1,33	1,2
Tischerbsen	2,6080	21,4	3,83	34,3
Felderbsen	1,9828	16,3	3,68	25,1
Tischbohnen	3,1431	25,5	3,87	41,2
Grosse weisse Bohnen	5,2890	43,3	3,86	69,9.

	N.	C.	H.	O.	S.	Asche.	N-haltige Bestandtheile bei 100° getrocknet.	N-haltige Bestandtheile in frischem Zustande.	Wasser.
Weizenmehl aus Wien No. 1	3,00	45,74	6,70	43,23	0,23	0,70	19,16	16,51	13,85
" " " No. 2	2,12	45,18	6,65	44,81	0,15	0,66	13,54	11,69	13,65
" " " No. 3	3,44	46,86	6,78	42,65	0,25	1,10	21,97	19,17	12,73
Talaveraweizen aus Hohenheim	2,59	44,93	6,25	43,35	0,18	2,80	16,54	13,98	15,43
Whitingtonischer Weizen aus Hohenheim	2,68	44,42	6,82	42,56	0,19	3,13	17,11	14,72	13,93
Sandomierzweizen aus Hohenheim	2,69	44,20	6,68	42,28	0,19	2,40	17,18	14,51	15,48
Roggenmehl aus Wien No. 1	1,87	44,37	6,65	44,55	0,13	1,33	11,94	10,34	13,78
" " " No. 2	2,93	45,19	6,56	42,77	0,21	1,07	18,71	15,96	14,68
Staudenroggen aus Hohenheim	2,78	45,52	6,58	43,51	0,15	0,86	17,75	15,27	13,94
Schilfroggen aus Hohenheim	2,47	45,23	6,57	43,98	0,18	2,37	15,77	13,59	13,82
Polentamehl aus Wien	2,14	45,04	6,60	44,62	0,15	0,86	13,66	11,53	13,36
Welschkorn aus Hohenheim	2,30	45,45	6,61	44,66	0,16	1,92	14,68	12,48	14,96
Einkorn aus Giessen	2,07	44,54	6,72	44,24	0,15	2,05	13,22	11,30	14,40
Jerusalemgerste aus Hohenheim	2,31	45,50	6,87	44,68	0,16	2,84	14,74	12,26	16,79
Gemeine Wintergerste aus Hohenheim	2,79	45,22	6,99	42,10	0,20	5,52	17,81	15,35	13,80
Kamtschatkahafer aus Hohenheim	2,39	46,50	6,64	45,59	0,17	3,26	15,26	13,32	12,71
Weisser früher Rispenhafer a. Hohenh.	2,82	46,66	6,71	44,68	0,20	4,14	18,00	15,67	12,93
Gemeiner Reis	1,16	44,61	6,53	46,62	0,08	0,36	7,40	6,27	15,14
Buchweizenmehl aus Wien	1,08	44,27	6,54	46,50	0,07	1,09	6,89	5,84	15,12
Tartarischer Buchweizen aus Hohenh.	1,56	45,42	6,45	46,50	0,11	2,30	9,96	7,94	14,19

	N.	C.	H.	O.	S.	Asche.	N-haltige Bestandtheile bei 100° getrocknet.	N-haltige Bestandtheile in frischem Zustande.	Wasser.
Tischerbsen aus Wien	4,42	45,12	6,73	37,92	0,14	3,18	28,02	24,41	13,43
Felderbsen aus Giessen	4,57	45,33	6,42	38,75	0,14	2,79	29,18	23,49	19,50
Tischbohnen aus Wien	4,47	45,07	6,63	38,73	0,14	4,38	28,54	24,71	13,41
Grosse weisse Bohnen aus Giessen	4,59	45,18	6,80	38,55	0,14	4,01	29,31	24,67	15,80
Linsen aus Wien	4,77	45,35	6,75	38,28	0,15	2,60	30,46	26,50	13,01
Weisse Kartoffeln aus Giessen	1,56	43,86	6,00	34,77	0,11	3,61	9,96	2,49	74,95
Blaue „ „ „	1,20	43,25	6,31	45,00	0,08	3,36	7,66	2,37	68,94
Möhren aus Giessen	1,67	43,34	6,22	43,90	0,12	5,77	10,66	1,48	86,10
Rothe Rüben aus Giessen	2,43	40,99	5,72	39,37	0,17	6,43	15,50	2,83	81,61
Runkelrüben aus Giessen	1,81	41,09	5,94	41,06	0,13	5,02	11,56	2,04	82,25
Gelbe Rüben „ „	1,45	45,31	5,61	42,59	0,10	4,01	9,25	1,54	83,28
Kohlrüben „ „	1,98	43,19	5,68	42,96	0,14	7,02	12,69	1,54	87,78
Zwiebeln „ „	1,18	—	—	—	—	8,53	7,53	0,46	93,78
Weisser früher Rispenhafer ohne Hülsen aus Hohenheim	—	—	—	—	—	—	21,57	18,78	12,94.

C.

Stärkegehalt verschiedener Früchte.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof v. Liebig hat Herr Dr. Krocker (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 262) Versuche angestellt, um den Gehalt an Stärke in verschiedenen Früchten auszumitteln. Das Verfahren, die Stärke durch mechanisches Auswaschen zu gewinnen, wurde aufgegeben und statt dessen die Stärke aus dem Zucker, welcher durch Kochen der Substanz mit Schwefelsäure entstand und mittelst Hefe in Gährung versetzt wurde, durch Bestimmung des hierbei stattfindenden Kohlensäureverlustes in einem ähnlichen Apparate, als dem von Fresenius und Will für die Alkalimetrie angewandten, ausgemittelt.

Vorläufig angestellte Versuche führten zu dem schon von Mitscherlich ausgesprochenen Schlusse, dass im Samen der Getreide im reifen und normalen Zustande weder Dextrin noch Zucker fertig gebildet enthalten sei. Der wässrige Auszug verschiedener Mehlarten enthielt geringe Mengen eines schleimigen Gummi's und etwas Traubenzucker und kein Dextrin. In einem Weizenmehl wurden auf diese Weise 4 p. C. Zucker gefunden. Im Allgemeinen schien der Weg in den frischen Früchten und deren Mehlsorten, den Stärkegehalt auf obige Weise zu bestimmen, zur Genüge genau zu sein.

Folgende Tabelle enthält die Resultate:

	Procente Stärkemehl in der wasserhaltigen Substanz.		Procente Stärkemehl, auf trockne Substanz berechnet.		Procente des Wassergehaltes in dem Versuch No. I.
	Versuch I.	Versuch II.	Versuch I.	Versuch II.	
Weizenmehl No. 1 von Wien	56,19	57,02	65,21	66,16	13,828
„ No. 2 „ „	58,218	57,80	67,42	—	13,65
„ No. 3 „ „	50,46	49,93	57,70	57,21	12,731
Talaveraweizen von Hohenheim	47,29	47,86	55,92	56,59	15,432
Sandomierzweizen von Hohenheim	45,50	44,79	53,83	52,92	15,48
Whitingtonischer Weizen von Hohenheim	45,67	44,62	53,06	51,84	13,93
Roggenmehl No. 1 aus Wien	52,82	52,22	61,26	60,56	13,78
„ No. 2 „ „	46,79	46,18	54,84	54,12	14,68
„ von Darmstadt	49,28	49,88	57,07	57,77	13,66
Staudenroggen von Hohenheim	39,17	38,56	45,39	44,80	13,94
Schilfroggen von Hohenheim	40,62	41,12	47,13	47,71	13,82
Rispenhafer „ „	33,12	32,13	37,93	36,90	12,94
Kamtschatkahafer von Hohenheim	34,53	35,07	39,55	40,17	12,71
Gerstenmehl von Darmstadt	56,52	56,12	64,63	64,18	12,56
Jerusalemgerste von Hohenheim	35,40	34,9	42,66	42,03	16,97
Gerste von Hohenheim	33,29	32,75	38,62	37,99	13,80
Maïs von Hohenheim	56,03	56,81	65,88	66,80	14,96
Maïsmehl von Hohenheim	67,35	—	77,74	—	13,359
Buchweizen aus Wien	55,20	—	65,05	—	15,12
Buchweizen von Hohenheim	37,622	38,18	43,80	44,45	14,12

	Procente Stärkemehl in der wasserhaltigen Substanz.		Procente Stärkemehl, auf trockne Substanz berechnet.		Procente des Wassergehaltes in dem Versuch No. I.
	Versuch I.	Versuch II.	Versuch I.	Versuch II.	
Einkorn von Giessen	47,52	46,02	55,51	53,76	14,40
Reis aus Giessen	72,80	73,52	85,78	86,63	15,14
Bohnen von Wien	32,47	32,66	37,49	37,71	13,415
Erbsen aus Wien	33,51	33,60	38,70	38,81	13,43
Linsen aus Giessen	34,427	34,83	39,62	40,08	13,11
Kartoffeln aus Giessen	16,09	16,48	69,35	71,03	76,80
Weisse Kartoffeln von Giessen	18,14	17,90	72,41	71,45	74,95
Blaue „ „ „	23,20	22,80	74,69	73,40	68,94
[illegible]	Zucker.		Zucker.		
Rothe Rüben von Giessen	10,48	10,20	56,98	55,46	81,61
Runkelrüben „ „	12,31	12,22	69,35	68,84	82,25.

Tabellarische Uebersicht des Nahrungswerthes in Aequivalenten, Weizen zu 100 gesetzt.

	Theorie		Versuch.
	bei 100° getrocknet.	im frischen Zustande.	Im frischen Zustande.
Weizen	100	100	94
Roggen	98,8	97,6	97,6
Welschkorn	115	113	108
Einkorn	128	124,6	—
Gerste	104	102	101,5
Rispenhafer	92	90	112,7
derselbe ohne Hülsen	78	76,3	—
Kamtschatkahafer	110	106	112,7
Gemeiner Reis	220	225	—
Tartarischer Buchweizen	170	166	122,7
Tischerbsen aus Wien	59,9	57,6	90,7
Felderbsen	57,7	60	90,7
Tischbohnen aus Wien	59,2	57	94,7
Grosse weisse Bohnen aus Giessen	58,8	57	94,7
Linsen aus Wien	55,5	53	—
Weisse Kartoffeln aus Wien	169,8	565,6	429
Blaue " " "	220,8	596,3	429
Möhren aus Giessen	158,6	959,4	545,4
Rothe Rüben aus Giessen	109	501,5	—
Runkelrüben " "	146	689,5	643
Gelbe Rüben " "	182,7	919,4	589,7
Kohlrüben " "	133,8	919,4	1000
Zwiebeln " "	224,6	210,6	—

Die letzte Columne in obiger Tabelle enthält die durchschnittlichen Resultate des Experimentes zur Erlangung praktischer Aequivalente, so wie sie von **Boussingault** zuerst angegeben sind.

CI.

Schwefelgehalt verschiedener Pflanzen- und Thierstoffe.

Herr Dr. E. Rüling hat im Laboratorium zu Giessen eine Reihe von Untersuchungen über den Schwefelgehalt der schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile des Pflanzen- und Thierorganismus angestellt und diese (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LVIII, S. 301) mitgetheilt.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Legumin.

	Procente Schwefel.
Aus Erbsen	0,505
Aus Erbsen und vorher in Ammoniakflüssigkeit gelöst	0,467
Aus Bohnen	0,557
Aus Bohnen und vorher in Ammoniakflüssigkeit gelöst	0,445.

Caseïn.

Aus Kuhmilch	1,016
Aus Kuhmilch und vorher in kohlensaurem Natron gelöst	0,850.

Fibrin.

Aus einem Gemisch von art. und ven. Blute	1,319.

Kleber.

Aus Weizenmehl	1,134.

Pflanzenalbumin.

Aus Erbsen	0,79
Aus Kartoffeln	0,969.

Albumin.

	Procente Schwefel.
Aus Eiern	1,748
Aus Blutserum (arter. und venös.)	1,386
Aus Serum von arter. Pferdeblut	1,303
Aus Serum von venös. Pferdeblut	1,285.

Krystallin.

Aus einem Gemische der Krystalllinsen vom Ochsen, Kalbe und Schweine	1,103
Vom Ochsen	1,227.

Krystalllinse.

Gemisch der vom Ochsen, Kalbe und Schweine	1,003
Vom Ochsen	1,121
Vom Kalbe	1,233.

Im Caseïn fand Hr. Dr. Walther (Ann. der Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 315):

I.	II.	III.
0,996	0,857	0,945.

Im Mittel also 0,933 p. C. Schwefel.

Herr François Verdeil fand (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 317):

	Procente Schwefel.	
	I.	II.
Im Fibrin	1,587	1,0
„ Caseïn	0,814	0,872
In der Albuminose	1,599	1,441
Im Kleber	0,989	0,972
In der Blase	1,263	1,354
Im Knorpel	0,676	0,627
In der Hausenblase	0,727	0,647.

CII.
Ueber das Proteïn.

Hr. N. Laskowski hat (Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. LVIII, Hft. 2) weitere Untersuchungen über das Proteïn mitgetheilt, welche die von Herrn Prof. von Liebig (Bd. LVII, S. 133) veröffentlichte Notiz weiter ausführen. Die Arbeit des Verfassers prüft zunächst die Gründe, auf welche sich die Annahme des Proteïns, des schwefel- und phosphorfreien Grundstoffs aus Krystallin, Caseïn, Pflanzenleim, Fibrin, Eiweiss aus Hühnereiern und Blutserum stützt. Der Verfasser hebt dabei das Missliche, in sofern die Verbindungen des Proteïns von einem so geringen Schwefel- und Phosphorgehalt abhängig sind, hervor, indem z. B. Caseïn und Krystallin, nach Mulder's Formeln berechnet, kaum durch $\frac{1}{8}$ p.C. Schwefel sich unterscheiden. Er knüpft daran als 2. Grund für die Zweifel, die er gegen Mulder's Theorie erhebt, dass die Aschenbestimmungen jener Proteïnkörper, z. B. des Eiweisses und des Fibrins, eine grössere Berücksichtigung erfordern, als dieses bisher geschah, und dass die in neuerer Zeit gemachten Atomgewichtsbestimmungen endlich Gründe genug liefern, um die Proteïnverbindungen, die bei ihrem grossen Atomgewichte von geringen Variationen der analytischen Resultate im höchsten Grade abhängig sind, einer Revision zu unterwerfen.

Die Existenz des Proteïns ist in der Annahme eines allgemeinen Grundstoffs der stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzenkörper eines schwefelfreien Körpers, der eben in Verbindung mit Schwefel und Phosphor jene darstellt, begründet. Aus den Versuchen des Verfassers kommt derselbe zu dem Schlusse, dass das Proteïn nicht existire. Die Annahme, dass man bei Behandlung von Albumin und Fibrin mit Kalilauge den Phosphor als phosphorsaures Kali, den Schwefel als Schwefelkalium erhalte, konnte er nicht bestätigen, und eben so wenig die Voraussetzung, dass der hierbei nothwendige Austausch von je zwei Atomen Phosphor gegen fünf Atome Schwefel, die aus dem eiweissartigen Körper austreten müssten, um durch Bildung von Schwefelkalium die

zur Entstehung der Phosphorsäure erforderlichen fünf Atome Sauerstoff zu liefern, aus theoretischen Gründen zugeben, weil nach Mulder keine einzige Proteïnverbindung S_5 P_2, sondern entweder S P oder S_2 P (in 2 At. also S_2 P_2 oder S_4 P_2) enthält und daher bei Abschluss des Sauerstoffs der Luft Wasser zersetzt werden müsste, wenn Phosphorsäure gebildet werden soll; es müsste Wasserstoff gebildet werden, der bis jetzt nicht beobachtet ist.

Wollte man zur Erklärung eine Oxydation des Phosphors auf Kosten des Sauerstoffs der Luft annehmen, so scheint dieses durch die Darstellung des Proteïns aus den phosphorfreien Proteïnverbindungen (Caseïn, Krystallin, Pflanzenleim) nicht wohl erklärlich; es müsste bei der Abscheidung des Proteïns aus diesen Körpern für jedes Atom Schwefelkalium, das sich bildet, ein Aeq. Sauerstoff frei werden, oder mit dem Schwefel sich verbinden, oder mit der organischen Substanz. Die beiden erstern Fälle sind nicht beobachtet, im letztern Falle hätte man nicht mehr Proteïn, sondern Proteïn plus Sauerstoff. Es ist ferner von allen Chemikern und auch von Mulder bei der Lösung des Fibrins und Albumins in Kali, Ammoniak beobachtet, ein Umstand, der beweist, dass der in Kali gelöste Körper nicht mehr identisch mit den Blutbestandtheilen ist.

Den Angaben Mulder's, 1) dass Proteïn ohne Schwefel und Phosphor bestehen könne, und dass 2) in einigen Verbindungen 10 At. Proteïn mit P S, in andern mit P S_2 und endlich in noch andern 10 und 15 At. Proteïn mit S verbunden sind, stellt der Verfasser noch Folgendes entgegen.

Herr Prof. Liebig hatte gefunden, dass, wenn man Albumin, Caseïn oder Fibrin in mässig starker Kalilauge löst und diese Lösung bald mit Bleizucker versetzt, sie sich nicht schwärzt und sich folglich kein Schwefelkalium gebildet hatte, dass sich auch bei Zusatz von Essigsäure zu diesen Lösungen kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Wurde der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag aber gekocht, so zeigte Bleizucker nachher Schwefel an.

Als nun der Verfasser Eiweiss in einer Kalilauge, welche 28 p. C. Kali enthielt, 24 Stunden hindurch bei einer Temperatur von 14 — 15 Grad stehen liess, erhielt er nur eine geringe Bräunung und erst beim Kochen Schwärzung durch Schwefel-

blei; es konnte mithin bei gewöhnlicher Temperatur das Albumin nicht entschwefelt werden. Beim Erwärmen der Albuminlösung in Kali bei 50° und Fällung mit Essigsäure erhielt der Verfasser eben so wenig das schwefelfreie Albumin, selbst wenn man diese Lösung $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 3 Stunden bei 50° erhalten hatte. Es entstand hierbei, bei Zusatz von Bleizucker, allerdings Reaction auf Schwefel, doch nur in geringem Maasse, und erst beim Kochen wirkliche Schwärzung durch Schwefelblei. Es wird also erst bei Siedehitze der Schwefel aus dem Proteïn hinweggenommen. Den Niederschlag durch Essigsäure aus einer Lösung des Albumins in Kali, die bei niederen Temperaturen behandelt war, fand der Verfasser immer schwefelhaltig. Dasselbe gilt für Caseïn und Fibrin, nur waren hier die Schwefelreactionen schwächer. Versuche, welche bei Temperaturen von 50 bis 102° angestellt wurden, um zu erfahren, bei welcher die Entschwefelung vor sich gehe, und wobei eine jedesmalige Probe 15 bis 20 Minuten lang einer jedesmal um 5° erhöheten Temperatur ausgesetzt wurde, zeigten, dass die Intensität der Schwefelreaction der Temperatur proportional, die Menge des durch Essigsäure entstandenen Niederschlages des Proteïns aber umgekehrt proportional sei, und dass man, sobald die Schwefelreaction sich nicht mehr verstärkt, auch keinen Niederschlag von Proteïn mehr erhält.

Als der Verfasser auf andere Weise versuchte, Albumin und Caseïn zu entschwefeln, indem er die Lösung derselben in einer Kalilauge, die $1\frac{1}{3}$ p. C. Kali enthielt, mit feinzertheiltem Silber behandelte, erhielt er zwar schwefelfreie, oder doch fast schwefelfreie Verbindungen, die aber nicht mehr die Eigenschaften des schwefelfreien Proteïns von Mulder hatten.

CIII.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Die Chlormetalle, deren entsprechende Oxyde Basen und nicht Säuren bilden, verhalten sich in ihren Auflösungen so ähnlich den ihnen entsprechenden Sauerstoffsalzen, dass bekanntlich noch jetzt viele Chemiker bei der Auflösung jener Chlormetalle eine Wasserzersetzung annehmen. Der Verfasser hatte schon vor einiger Zeit durch Versuche gezeigt, dass diese Annahme unwahrscheinlich sei; in neuerer Zeit hat er einige Untersuchungen angestellt, durch welche die Ansicht, dass die Chlormetalle, die basischen Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser keine Zersetzung erleiden, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Der Verfasser fand nämlich, dass mehrere dieser Chlormetalle in ihrer Auflösung in Wasser nicht so vollkommen alle Eigenschaften der wässrigen Auflösungen der ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze theilen, wie man es allgemein annimmt. Zu diesen Chlormetallen gehören einige, deren Metalle man zu der Classe von Metallen rechnet, welche man edle nannte. Mehrere schwache Sauerstoffbasen, welche aus den wässrigen Auflösungen der schwefelsauren und salpetersauren Oxyde dieser Metalle die Oxyde fällen, sind nicht im Stande, die Auflösungen der Chloride zu zersetzen.

Am deutlichsten zeigt sich diess bei den Verbindungen des *Quecksilbers.* Das Oxyd dieses Metalles ist eine so schwache Base, dass selbst Wasser es aus seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren fällen kann. Das Wasser tritt in diesen Fällen als Base auf und scheidet die schwächere Base, das Quecksilberoxyd, aus den schwefelsauren und salpetersauren Salzen theils als basisches Salz, theils als Oxyd aus. Das Quecksilberchlorid wird hingegen durch Wasser bekanntlich nicht zersetzt, auch nicht

bei erhöhter Temperatur. — Das Quecksilberchlorid verhält sich also gegen Wasser auf eine andere Weise wie die Chloride des Wismuths und des Antimons, welche, während die Sauerstoffsalze der drei Metalle durch Wasser auf gleiche Weise verändert werden, durch dasselbe bekanntlich eine Zersetzung erleiden. Aber diese Chlormetalle gehören auch zu denen, die durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyde verwandelt werden. Erst nachdem diess geschehen, sondert eine zweite Menge Wasser aus den chlorwasserstoffsauren Oxyden letztere als basische Salze ab.

Aehnlich dem Wasser verhalten sich andere schwache Basen, während in dem Verhalten der starken Basen gegen das Chlorid und die Sauerstoffsalze des Quecksilbers kein Unterschied bemerkt werden kann. Denn die Auflösungen von Kalihydrat bringen in allen citronengelbe Fällungen von Quecksilberoxyd hervor, so wie auch die Carbonate der feuerbeständigen Alkalien rothbraune Niederschläge von basischen Salzen. Aber die frischbereiteten Auflösungen des Bicarbonats derselben erzeugen nur in den Auflösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Quecksilberoxyds rothbraune Fällungen, nicht in der des Quecksilberchlorids, und ähnlich diesen Bicarbonaten verhalten sich kohlensaure Baryterde und Kalkerde.

Eisenvitriol reducirt Quecksilber nur aus den Auflösungen des salpetersauren und schwefelsauren Oxyds, nicht aus der des Chlorids; es scheint also, dass in der Auflösung des Chlorids dasselbe nicht als chlorwasserstoffsaures Oxyd enthalten ist, welches letztere durch Eisenvitriol würde reducirt werden.

Auflösungen von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali, so wie auch von phosphorsaurem Natron, können eine Quecksilberchloridauflösung nicht zersetzen; in der Auflösung des salpetersauren Oxyds hingegen, obgleich dieselbe sehr sauer ist, entstehen durch diese Reagentien Niederschläge. Die Auflösung des schwefelsauren Oxyds muss noch bei weitem mehr freie Säure enthalten; dessen ungeachtet wird in derselben durch eine Auflösung von Oxalsäure eine Fällung erzeugt.

Die Quecksilberoxydulsalze können mit dem Quecksilberchlorür wegen der Unlöslichkeit des letztern nicht auf ähnliche Weise verglichen werden, wie die Quecksilberoxydsalze mit dem Queck-

silberchlorid. Es wird indessen das frisch gefällte Quecksilberchlorür nicht durch Eisenvitriol zersetzt, während aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung das Quecksilber sogleich metallisch dadurch gefällt wird. Eine Eisenchlorürauflösung aber fällt in einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung Quecksilberchlorür, nicht metallisches Quecksilber. — Das Quecksilberchlorür wird ferner durch kohlensaure Baryt- und Kalkerde auf nassem Wege nicht zersetzt, selbst nicht durch's Erhitzen, so wie auch nicht durch die Bicarbonate der feuerbeständigen Alkalien, während diese Reagentien die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung leicht zerlegen.

Etwas Aehnliches findet bei dem Chloride und den Sauerstoffsalzen des *Silbers* statt. Chlorsilber, frisch gefällt und feucht, wird durch Eisenvitriol nicht zerlegt, während bekanntlich aus der Auflösung des salpetersauren Oxyds der Silbergehalt gefällt wird. Eine Eisenchlorürauflösung hingegen fällt in der salpetersauren Silberoxydauflösung nur Chlorsilber, nicht metallisches Silber. — Auflösungen von kohlensauren Alkalien zerlegen frisch gefälltes Chlorsilber nicht in der Kälte und nur höchst unbedeutend beim Erhitzen; nur eine Auflösung von Kalihydrat kann erst, besonders beim Erhitzen, eine Zersetzung des Chlorsilbers bewirken. — Bekanntlich wird eine salpetersaure Silberoxydauflösung vollständig durch kohlensaure Alkalien zerlegt, während freilich, da das Silberoxyd zu den stärksten Basen gehört, kohlensaure Baryterde dieselbe selbst nicht beim Erhitzen verändern kann.

Das *Palladium* zeigt ein ähnliches Verhalten. In der Auflösung des Palladiumchlorürs bewirkt Eisenvitriol keine Ausscheidung von metallischem Palladium, wohl aber in der Auflösung des salpetersauren Palladiumoxyduls; zwar nicht sogleich, wohl aber nach einiger Zeit. Kohlensaure Baryterde fällt aus einer Auflösung von Palladiumchlorür kein Palladiumoxydul, wohl aber aus der salpetersauren Oxydulauflösung, und zwar schon in der Kälte.

Auch beim *Platin* zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Kohlensaure Baryterde fällt aus der Auflösung des Platinchlorids kein Platinoxyd, weder in der Kälte noch durch's Erhitzen. In den Auflösungen der schwefelsauren und salpetersauren Platin-

oxyde wird durch kohlensaure Baryterde zwar in der Kälte kein Platinoxyd gefällt, wohl aber durch's längere Kochen. Eisenvitriol bringt in der Platinchloridauflösung keine Veränderung hervor, auch nicht nach langer Zeit. Dasselbe ist auch der Fall bei der salpetersauren und schwefelsauren Platinoxydauflösung; jedoch kann bisweilen in diesen nach sehr langer Zeit eine Reduction des Metalls, und zwar eine vollständige, durch Eisenvitriol bewirkt werden.

Ist eine Platinchloridauflösung mit einer Quecksilberchloridauflösung gemischt worden, so wird eine solche Auflösung nach einiger Zeit durch Eisenvitriol reducirt, und die Reduction geschieht auf eine ähnliche Weise, wie das Palladium aus seiner salpetersauren Oxydulauflösung durch Eisenvitriol ausgeschieden wird. Dieses sonderbare Verhalten ist die Veranlassung zu dem merkwürdigen Irrthum gewesen, welchen am Anfange des jetzigen Jahrhunderts Chenevix hinsichtlich des Palladiums begangen hat.

CIV.

Ueber ein neues, im Tantalit (Columbit) von Baiern enthaltenes Metall.

Von

H. Rose *).

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

In einem frühern Berichte (d. Journ. Bd. XXXIV, S. 36) hatte der Verfasser seine Untersuchungen über die Säure mitgetheilt, welche in dem sogenannten Tantalite von Bodenmais in Baiern enthalten ist und welche man für Tantalsäure gehalten hat. Er zeigte, dass dieselbe aus zwei Säuren besteht, von denen er die eine als das Oxyd eines neuen Metalls erkannte, das er *Niobium* nannte.

Der Verfasser bemerkte, dass die andere Säure sehr viele

*) Vergl. Hermann, d. Journ. Bd. XXXVIII, S. 109.

Aehnlichkeit mit der Tantalsäure aus dem finnischen Tantalite hat, und dass er in einer spätern Abhandlung die Untersuchungen darüber mittheilen würde.

Durch eine lange und anhaltende Beschäftigung mit diesem Gegenstande ist der Verfasser zu der Ueberzeugung gekommen, dass auch die zweite Säure, welche sich neben der Niobsäure in dem baierischen Minerale findet, das Oxyd eines eigenthümlichen Metalls sei, das er *Pelopium* nennt, von Pelops, dem Sohne des Tantalus und dem Bruder der Niobe, um zu gleicher Zeit mit diesem Namen nicht nur das Zusammenvorkommen desselben mit dem Oxyde des Niobiums anzudeuten, sondern auch ganz besonders die überaus grosse Aehnlichkeit der Pelopsäure mit der Tantalsäure aus den finnischen Tantaliten.

Diese Aehnlichkeit ist in der That so gross, wie sie kaum zwischen den Verbindungen zweier einfacher Metalle stattfindet, so dass der Verfasser nur nach einer gründlichen Untersuchung sich zu der Bekanntmachung der gefundenen Resultate entschlossen hat. Hinsichtlich der meisten Reactionen, welche die Pelopsäure zeigt, steht sie auf eine ähnliche Weise in der Mitte zwischen Tantalsäure und Niobsäure, wie die Strontianerde zwischen der Baryt- und Kalkerde.

Das Pelopchlorid ist schmelzbar und gelb wie das Tantalchlorid, von welchem es sich nur durch eine etwas grössere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit unterscheidet. Das Niobchlorid ist unschmelzbar und weiss und weniger flüchtig als beide.

Das Tantalchlorid, mit einer Auflösung von Kalihydrat erhitzt, löst sich zum Theil darin auf, aber eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst aus demselben selbst durch Kochen nichts von Tantalsäure auf. — Pelopchlorid wird in grösserer Menge von Kalilösung aufgenommen, und auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst eine nicht unbedeutende Menge von Pelopsäure aus demselben auf. — Niobchlorid wird schon in der Kälte vollständig in einer Auflösung von Kalihydrat gelöst, und auch von einer Auflösung von kohlensaurem Kali, wenn es damit gekocht wird.

Die Tantalsäure bleibt beim Glühen weiss, oder nimmt nur einen sehr entfernten Stich in's Gelbliche an. Die Pelopsäure wird schwach gelblich durch's Glühen, doch weit mehr als die

Tantalsäure. Dahingegen wird die Niobsäure durch Glühen stark gelb, doch beim Erkalten wie die Pelopsäure so weiss wie vor dem Glühen.

Tantalsäure durch starkes Kohlenfeuer in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, bleibt weiss. Die Pelopsäure wird dadurch schwarz; noch mehr aber die Niobsäure. Die Reductionen indessen, welche diese Säuren durch Wasserstoffgas erleiden, sind nur sehr unbedeutend.

Tantalsäure durch starkes Kohlenfeuer in einem Strome von trocknem Ammoniakgase geglüht, wird, unter Bildung von sehr wenigem Wasser, grau; die Pelopsäure und die Niobsäure werden dadurch schwarz, unter Bildung von vielem Wasser.

Tantalsäure im starken Kohlenfeuer mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wird nur schwach grau, ohne dass dabei eine Bildung von Wasser bemerkt werden kann. Pelopsäure hingegen und Niobsäure werden dadurch unter Bildung von Wasser in scharze Schwefelmetalle verwandelt.

Chlortantal wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas nicht geschwärzt, wohl aber beim Erhitzen unter Abscheidung von Chlorwasserstoffgas in Schwefeltantal verwandelt. Chlorpelop wird schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelpelop zersetzt. Chlorniob wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas nicht geschwärzt, verwandelt sich beim Erhitzen aber leicht in Schwefelniob.

Aus dem Chlorpelop kann durch Behandlung mit Ammoniakgas das metallische Pelopium auf ähnliche Weise erhalten werden, wie die Metalle aus dem Chlortantal und Chlorniob. Das metallische Pelopium hat Aehnlichkeit mit dem metallischen Tantal.

Werden die geglühten Säuren mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so lösen sie sich beim Schmelzen auf. Die geschmolzenen Massen sind in Wasser auflöslich.

Auf eine andere Weise verhält sich Natronhydrat. Die Säuren lösen sich beim Schmelzen nicht darin auf. Behandelt man die geschmolzene Masse mit nicht zu vielem Wasser, so löst dieses das überschüssige Natron auf und es bleibt eine weisse Masse ungelöst. Uebergiesst man, nach Abscheidung des freien Natrons, die ungelöste Masse mit vielem Wasser, so löst sie sich

in demselben auf, und zwar am vollständigsten, wenn Niobsäure angewandt worden ist.

Werden die Auflösungen der Natronsalze mit den concentrirten Auflösungen des Natronhydrats vermischt, so trüben sie sich sogleich. Geschieht die Vermischung äusserst langsam und vorsichtig, so kann man alle drei Natronsalze krystallisirt erhalten.

Aber nur die Krystalle des niobsauren Natrons können leicht schön dargestellt werden. Es glückte dem Verfasser, sie von der Grösse eines halben Zolles und grösser zu erhalten; gewöhnlich aber bekommt man sie von geringerer Grösse. In kaltem Wasser sind sie schwerlöslich, in warmem weit auflöslicher. Die Auflösung kann gekocht werden, ohne sich zu trüben; man kann sie auch abdampfen und kann das niobsaure Natron von seinem Krystallwasser durch eine Hitze, welche den Siedepunct des Wassers nicht übersteigt, befreien, ohne es zu zersetzen. Es löst sich nach dieser Behandlung wieder vollständig in Wasser auf. Nur durch's Glühen wird das Salz in Wasser unlöslich.

Das pelopsaure und das tantalsaure Natron sind von geringerer Beständigkeit. Werden die Auflösungen derselben gekocht, so scheidet sich aus ihnen ein unlöslicher weisser Niederschlag, der ein saures Natronsalz ist, ab. Diess ist aber in bei weitem grösserem Maasse beim tantalsauren als beim pelopsauren Natron der Fall. Werden beide Natronsalze aus ihren Auflösungen durch Fällung mit einer Natronauflösung in der Kälte erhalten, so lösen sie sich nach dem vorsichtigsten Kochen nicht mehr vollständig in Wasser auf. Beim pelopsauren Natron ist diess aber in einem weit geringeren Maasse der Fall als bei dem tantalsauren.

Wird das niobsaure Natron durch ein starkes Kohlenfeuer zur Rothgluth gebracht, während ein Strom von Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wird, so wird es unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel in eine schwarze krystallisirte glänzende Masse verwandelt, die indessen kein Schwefelsalz ist. Denn Wasser löst aus derselben wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium auf und lässt krystallinisches schwarzes Schwefelniob zurück. — Pelopsaures Natron wird auf eine ähn-

liche Weise verändert, tantalsaures Natron hingegen bleibt weiss zurück; aber der Natrongehalt desselben ist in wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium verwandelt worden.

Das saure pelopsaure Natron, das dem sauren tantalsauren Natron ähnlich ist, wird bei Rothglühhitze durch Bildung von Schwefelpelop schwarz; das saure tantalsaure Natron bleibt aber weiss.

Wird Niobsäure mit kohlensaurem Natron so lange geschmolzen, bis die geschmolzene Masse nicht mehr an Gewicht abnimmt, so beträgt der Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure noch einmal so viel wie der der angewandten Niobsäure. Das erzeugte niobsaure Natron löst sich vollständig in Wasser auf. — Beim Schmelzen der Pelop- und der Tantalsäure mit kohlensaurem Natron konnten nicht übereinstimmende Resultate erhalten werden. Je länger das Schmelzen fortgesetzt wurde, desto mehr nahm die Masse an Gewicht ab. Das auf diese Weise erhaltene basische pelopsaure Natron löst sich vollständig in Wasser auf; das tantalsaure Salz hingegen hinterlässt bei der Auflösung saures tantalsaures Natron ungelöst.

Die drei Säuren bilden mit Kali nicht ähnliche Salze. Man erhält zwar krystallinische Verbindungen, aber dieselben enthalten neben den Kaliverbindungen der Säuren auch kohlensaures Kali.

Beim Schmelzen von Tantalsäure mit einem kohlensauren Alkali bleibt bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser der grösste Theil der Tantalsäure als saures Salz ungelöst. Wird die filtrirte Auflösung gekocht, oder gar bis zur Trockniss abgedampft und die trockne Masse mit Wasser behandelt, so zeigt sich wiederum saures tantalsaures Alkali, und durch längeres Kochen und Abdampfen kann endlich alle Tantalsäure als saures Salz abgeschieden werden.

Beim Schmelzen der Pelopsäure mit kohlensaurem Alkali bleibt gewöhnlich, wenn das Schmelzen nicht zu lange gewährt hat, bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser saures pelopsaures Natron ungelöst, aber in ungleich geringerer Menge; dampft man die Auflösung ab, so werden dadurch nur geringe Mengen von Pelopsäure als saures Salz abgeschieden.

Nur wenn Niobsäure bei niedriger Temperatur oder kürzere Zeit mit kohlensaurem Alkali geschmolzen wird, so zeigt sich

nach der Behandlung mit Wasser unlösliches saures niobsaures Alkali.

In der Auflösung des tantalsauren Alkali's, wenn dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, bewirkt Galläpfeltinctur einen lichtgelben Niederschlag. In den Auflösungen des pelopsauren Alkali's entsteht unter ähnlichen Umständen ein oraniengelber, in den der niobsauren Alkalien ein dunkel oranienrother Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der tantalsauren Alkalien, nachdem sie höchst schwach sauer gemacht worden sind, einen gelben Niederschlag hervor, in denen der pelopsauren Alkalien einen bräunlich-rothen und in denen der niobsauren Alkalien einen rothen.

Eine Auflösung von tantalsaurem Alkali wird durch eine Auflösung von Chlorammonium in der Kälte gänzlich gefällt; die der pelopsauren Alkalien nicht so vollständig, noch weit weniger vollständig die der niobsauren. Die Niederschläge sind saure Salze.

Wird die Auflösung der tantalsauren Alkalien mit einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure versetzt, so löst sich die abgeschiedene Tantalsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf. Schwefelsäure fällt in einer solchen Auflösung Tantalsäure, besonders wenn das Ganze gekocht wird, aber die Ausscheidung der Tantalsäure wird dadurch nicht ganz vollständig bewirkt.

Auch die Auflösung der pelopsauren Alkalien wird durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst, in welcher aber durch verdünnte Schwefelsäure die Pelopsäure kochend gänzlich gefällt wird. — Die Niobsäure wird aus der Auflösung des niobsauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure grösstentheils gefällt, und ein Uebermaass der Säure löst nicht viel auf. Auch Schwefelsäure scheidet aus den Auflösungen der niobsauren Alkalien die Niobsäure schon in der Kälte vollständig.

Aus einer Auflösung eines tantalsauren Alkali's wird durch Kohlensäuregas ein saures Salz gefällt. Eben so aus der eines pelopsauren Alkali's, aber weit langsamer und schwerer. Deshalb trübt sich die neutrale Auflösung von tantalsaurem Natron schon von selbst an der Luft, während die des pelopsauren Natrons durch's Stehen an der Luft auch nach langer Zeit nicht getrüb

wird. Auch in der Auflösung eines niobsauren Alkali's bringt Kohlensäuregas eine Fällung hervor, aber nach ausserordentlich langer Zeit; die Fällung löst sich aber schon durch vieles Wasser auf.

Wird Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, so löst sie sich in demselben leicht zu einer klaren Masse auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die geglühte Säure ist selbst im schmelzenden sauren schwefelsauren Ammoniumoxyde leicht auflöslich und bildet mit demselben eine geschmolzene klare Masse, die, wenn viel überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, zu einem dicken klaren Sirup erstarrt, der mit Wasser eine opalisirende Flüssigkeit bildet, aus welcher durch's Kochen die Niobsäure vollständig gefällt wird. — Die Pelop- und Tantalsäure lösen sich ebenfalls beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali in demselben auf. Die erkalteten Massen sind indessen nicht krystallinisch. Beim Kochen mit Wasser bleiben die Säuren, mit Schwefelsäure verbunden, ungelöst zurück.

Wird zu der Auflösung des niobsauren Alkali's Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure und darauf eine Zinkstange gesetzt, so nimmt die ausgeschiedene Niobsäure sehr bald eine schöne, rein blaue Farbe an. Nach und nach wird dieselbe schmuziger und endlich braun. — Hat man zu einer Auflösung eines pelopsauren Alkali's Chlorwasserstoffsäure und Zink gefügt, so nimmt die Pelopsäure nicht eher eine blaue Farbe an, als bis Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist. Wird Pelopchlorid mit Schwefelsäure übergossen, dann Wasser und Zink hinzugefügt, so erhält man die blaue Farbe am schönsten. — Tantalsaures Alkali, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, giebt mit Zink keine blaue Farbe, auch selbst nicht nach einem Zusatze von Schwefelsäure. Wird hingegen Tantalchlorid mit Schwefelsäure übergossen und darauf Wasser und Zink hinzugefügt, so erhält man eine sehr schöne blaue Farbe. Die blaue Säure wird indessen bald wieder weiss.

Vor dem Löthrohre zeichnet sich die Niobsäure dadurch aus, dass sie, in Phosphorsalz aufgelöst, in der innern Flamme ein schön blaues Glas giebt. Die Pelopsäure giebt unter gleichen Umständen ein braunes Glas und die Tantalsäure ein farbloses.

CV.

Notiz über Zirkon.

Von
W. Henneberg aus Wasserleben.

Schon längst weiss man, dass farbiger Zirkon beim Erhitzen seine Farbe verliert. Diese Veränderung ist von einigen anderen eigenthümlichen Erscheinungen begleitet, welche im Folgenden kurz dargelegt werden sollen.

Bei einer Temperatur, welche ein dünnes Platinschälchen noch nicht zum Dunkelrothglühen bringt, zeigen die darin erhitzten Zirkonkrystalle ein Phosphoresciren, das sich rasch von dem am stärksten erhitzten Theile nach allen Seiten hin fortpflanzt und bald aufhört. Hat man die Krystalle in kleine Stücke zerschlagen, so ist das Leuchten bei hellem Tageslichte deutlich wahrnehmbar. Unter einer Masse von Zirkonen zeichnen sich jedoch immer einige durch besonders auffallende Lichtentwicklung aus und diese sind dann vollkommen farblos und durchsichtig geworden; andere erglimmen weniger stark und haben ihre Färbung beibehalten, die ihnen aber durch die Hitze der Löthrohrflamme eben so genommen wird. Das Mineral, welches einmal diese Glüherscheinung gezeigt hat, leuchtet bei späterem Erwärmen nicht wieder.

Es war von Interesse, das specifische Gewicht des Zirkons vor und nach dem Erglimmen zu ermitteln. Dazu wurden möglichst ausgebildete Krystalle angewandt und mit demselben Material je zwei Bestimmungen gemacht, deren Resultate folgende sind:

I. *Ungeglühter Mineralkörper.*

3,156 Grammen desselben verdrängten 0,684 Wasser,
daraus berechnet sich sp. G. = 4,61;

3,154 Grm. verdrängten 0,683 Wasser, folgt sp. G. = 4,62.

II. *Dieselben Krystalle nach dem Glühen.*

3,154 Grm. erfüllten den Raum von 0,668 Wasser, also
sp. G. = 4,72;
3,154 verloren in Wasser 0,671 Grm., daher sp. G. = 4,70.

Das Mittel aus den ersten beiden Versuchen ist 4,615, aus den zweiten 4,71, demnach ergiebt sich eine Verdichtung von 10000 : 9798.

Man darf hiernach die Frage aufwerfen, ob die Phosphorescenz, welche der Zirkon zeigt, mit den bisher bekannten Erscheinungen der Art in eine Classe gebracht werden kann. Die Veränderung des specifischen Gewichts, über welche bei anderen, durch Erwärmung phosphorescirenden Körpern (s. Gmelin, Handbuch 4. Auflage I, 190) wenigstens keine Angaben vorliegen; das Verschwinden der Färbung, während die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften unverändert bleiben; die Unmöglickkeit, das Erglimmen durch nochmalige Erwärmung wieder hervorzurufen, scheinen dagegen zu sprechen und eine Beziehung anzudeuten auf das Verhalten der Zirkonerde beim Glühen.

Schliesslich erlaube ich mir, die Resultate einer Analyse des Zirkons mitzutheilen, welche, wie die vorigen Bestimmungen, unter gütiger Leitung des Herrn Hofrath Wackenroder, dem ich auch das Material verdanke, angestellt wurde. Das Aufschliessen geschah durch kohlensaures Natron unter Zusatz von ungefähr $\frac{1}{8}$ Salpeter, welcher in vielen Fällen, besonders bei Glimmer, der sich bekanntlich nicht pulvern lässt, sehr gute Dienste leistet. Die Trennung des Eisenoxyds von der Zirkonerde wurde nach der Methode von Berthier ausgeführt, nach welcher das durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak niedergeschlagene Gemisch von Zirkonerdehydrat und Schwefeleisen durch Hineinleiten von schwefliger Säure, bis zur Entfärbung des Niederschlags, zersetzt wird. Das Eisen löst sich hier nebst einem geringen Theile der Zirkonerde, der jedoch beim Kochen gefällt wird, und zwar, wie sich später herausstellte, verbunden mit Schwefelsäure und Kali. Es bildet sich nämlich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure eine neue, kürzlich im hiesigen Laboratorium des pharmaceutisch-chemischen Instituts entdeckte Sauer-

stoffverbindung des Schwefels, welche in der Siedehitze in Schwefel und Schwefelsäure zerfällt. Bei der Gegenwart von Kali sind natürlich alle Umstände gegeben zur Bildung des äusserst schwerlöslichen schwefelsauren Zirkonerde-Kali's, man bekommt demnach den letzten Theil der Zirkonerde unrein. Hat man kohlensaures Natron allein zum Schmelzen angewandt, so muss ein Theil der Erde nach dem Kochen in Lösung bleiben, da schwefelsaures Natron mit derselben keine schwerlöslichen Doppelsalze bildet; dieser wird zuletzt mit dem Eisenoxyd niedergeschlagen. Die erhaltene Zirkonerde ist völlig frei von Eisen. — Es gaben 4,505 Grammen Zirkon:

Kieselerde	1,525, das ist in 100 Th.	33,85
Zirkonerde (mit Spuren von Kali)	2,920 - - - - -	64,81
Eisenoxyd	0,070 - - - - -	1,55
Kalk	0,040 - - - - -	0,88
	4,555	101,09.

Die Formel $Zr_2\ O_3 + Si\ O_3$ erfordert:

Kieselerde	33,68
Zirkonerde	66,32
	100,00.

CVI.

Unterscheidung der Pflanzenbasen.

Hierzu giebt Hr. C. Oppermann (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII. S. 47) folgendes Verhalten bei Anwendung der nachstehenden Reagentien an.

Die Salze des *Morphins* werden, wenn ihre Lösungen mit Weinsäure angesäuert sind, durch doppelt-kohlensaure Alkalien nicht gefällt.

Narcotinsalze werden unter gleichen Umständen sogleich gefällt.

Strychninsalze geben unter denselben Umständen pulverige, krystallinische oder gar keine Niederschläge, je nach der Menge der angewandten Reagentien und dem Grade der Verdünnung.

Brucin wird bei Anwendung von Weinsäure und doppelt-kohlensauren Alkalien unter jeder Bedingung nicht gefällt.

Chinin kann man durch dieses Verfahren vom *Cinchonin* unterscheiden und trennen; Chinin wird nicht gefällt, das Cinchonin dagegen fällt aus der Lösung heraus.

Veratrinsalze werden durch doppelt-kohlensaures Kali nicht gefällt, aber durch doppelt-kohlensaures Natron.

CVII.
Reaction auf Strychnin.

Hr. Professor Otto wendet sehr zweckmässig statt des braunen Bleisuperoxyds, einer brieflichen Mittheilung zufolge, eine *sehr* kleine Menge einer Lösung des chromsauren Kali's an. Dieselbe bringt, zu der Auflösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure gesetzt, sofort die prachtvolle violette Färbung hervor, welche viel deutlicher und schöner hervortritt, als bei Zusatz des braunen pulverförmigen Bleisuperoxyds. M.

CVIII.
Eisenanstrich gegen Rost.

Zeni empfiehlt 80 Th. gestossenes, sehr fein gesiebtes Ziegelmehl, vermischt mit zwanzig Theilen Bleiglätte; die Mischung wird auf einem Reibstein mit Leinöl zu einem dicken Anstrich gerieben und mit Terpentinöl verdünnt. Vor der Benutzung muss das Eisen, auch wenn es neu ist, ganz rein gescheuert werden. Herr Zeni versichert, dass Eisen, welches zweimal gestrichen war, täglich der Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt, völlig frei von allem Rost geblieben sei.

Literatur.

Elemente der Mineralogie von Dr. C. F. Naumann, Prof. a. d. Universität Leipzig. Mit 157 in den Text eingedr. Holzschnitten. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1846. 8. 440 S.

Vollständiges etymologisch-chemisches Wörterbuch, mit Berücksichtigung der Geschichte und Literatur der Chemie. Zugleich als synoptische Encyclopädie der gesammten Chemie, von Dr. G. C. Wittstein. Erste Lieferung. München, J. Palm's Hofbuchhandlung. 1846.

Monographie über den Einfluss der Gase auf die Form der Blutkörperchen von *Rana temporaria*. Von Dr. E. Harless. Mit 2 Kupfertafeln. Erlangen, Verlag von C. Heyder. 1846.

Berzelius's Ansichten. Ein Beitrag zur theoretischen Chemie von Dr. L. Müller. Breslau, F. Hirt's Verlag. 1846.

Dumas's Handbuch der angewandten Chemie, übers. von Dr. Buchner. 35. Lieferung. Nürnberg, bei J. L. Schrag. 1846.

Lehrbuch der chem. Technologie von Knapp. Sechste Lieferung. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1846.

Verbesserung.

Heft 13, S. 283, Z. 1 v. o. l. gefault statt gefärbt.

Druck von B. G. Teubner in Leipzig.

